C. Kupfer[illegible]
A[illegible]
BROMBERG

Chem 102 icd

Fresenius

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

oder

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet von

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden, Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

5

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage.

Zweiter Abdruck.

Mit 190 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1866.

C. Kupfender'sche Apotheke BROMBERG

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

SEINER HOHEIT

ADOLPH,

HERZOG VON NASSAU,

IN TIEFSTER

EHRERBIETUNG

GEWIDMET.

Vorrede zur ersten Auflage.

Das Studium der Chemie hat in der neueren Zeit eine von der früherer Decennien wesentlich verschiedene Richtung angenommen. — Während man es sonst für ausreichend hielt, den Jüngern der Chemie bei dem Unterrichte die Resultate der Wissenschaft mitzutheilen, verwendet man jetzt die grösste Sorgfalt darauf, dieselben auch mit den Methoden vertraut zu machen, nach denen die Resultate gefunden wurden, und mittelst welcher man neue zu gewinnen vermag.

Diesem Umstande verdanken die für den praktischen Unterricht bestimmten Laboratorien ihr Entstehen und ihr Emporblühen beweist die Richtigkeit des Princips.

Seit man dasselbe beim Unterrichte aufstellte, seit die Schüler der Chemie nicht nur in den Hörsälen, sondern auch in den Laboratorien gebildet werden, fing die Chemie an, die Bedeutung für das Leben zu gewinnen, welche ihr zukommen muss; denn das Wissen allein war ein todtes Capital, sobald sich aber die Kenntniss hinzugesellte, wie man es anwendet und nutzbar macht, gewann es Leben und Bewegung und trug reiche und herrliche Früchte.

Das Studium der praktischen Chemie umfasst vornehmlich drei Gebiete:

Die qualitative Analyse, die quantitative Analyse und die Darstellung chemischer Präparate.

Alle chemischen Arbeiten, grosse wie kleine, sind zusammengesetzt aus einzelnen Arbeiten, welche einem dieser Gebiete angehören.

Es konnte nun nicht fehlen, dass mit dem veränderten Gesichtspunkte auch die Methoden des Unterrichts in der praktischen Che-

mie sich ändern mussten; denn während früher ein Lehrer einen oder zwei Schüler hatte, die er unter seinen Augen operiren oder an seinen eigenen Arbeiten Theil nehmen liess, handelt es sich jetzt darum, dass ein Lehrer viele Schüler überwacht, und dass diese bei dem Unterrichte Vieles und Viel mit möglichst geringem Zeitaufwande erlernen. — Dieser Zweck wird aber am sichersten erreicht, wenn man die Erlernung in Bezug auf Reihenfolge und Auswahl des Einzelnen nicht dem Zufalle überlässt, sondern den Unterricht im Allgemeinen wie im Besonderen nach systematischem Plane anordnet. So macht man jetzt beim praktischen Unterrichte fast überall mit der qualitativen Analyse den Anfang und lässt dann Präparatendarstellung und quantitative Analyse folgen, — so lässt man in der qualitativen Analyse nicht, wie früher, von vornherein unbekannte Verbindungen untersuchen, sondern von dem Lehrer selbst gemischte oder demselben in Bezug auf ihre Bestandtheile aufs Genaueste bekannte, und zwar erst einfache, dann zusammengesetztere bis zu den schwierigsten in consequenter Reihenfolge.

Um den Unterricht wie die Selbstbelehrung in der chemischen Analyse im eben erwähnten Sinne zu erleichtern, schrieb ich meine „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse". Die gute Aufnahme, welche derselben geworden ist, schien mir zu beweisen, dass ich meinen Zweck nicht ganz verfehlt habe. — In gleicher Absicht lege ich jetzt dem Publicum eine „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" vor. — Dieselbe reiht sich ihrem ganzen Plane nach der erstgenannten Schrift (mit deren dritter Auflage sie in Betracht äusserer Ausstattung ganz übereinstimmt) als zweiter Theil an, so dass beide zusammen eine vollständige Anleitung zur einfacheren chemischen Analyse enthalten. Eben so gut aber kann sie auch als für sich verständliches, selbstständiges Ganzes gelten, wenn man davon absieht, dass zur Vermeidung von Wiederholungen bei den Capiteln über Operationen und Reagentien das darüber in der „qualitativen Analyse" Gesagte hier als bekannt vorausgesetzt wurde.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte ich einerseits im Auge, sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, andererseits aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche (wie z. B. ein grosser Theil der Pharmaceuten) auf Selbstbelehrung angewiesen

sind, ein treuer Führer und Rathgeber bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen.

Um meine doppelte Absicht zu erreichen, musste Manches, namentlich die Lehre von den Operationen, mit einer Ausführlichkeit behandelt werden, welche vielleicht nicht nothwendig gewesen wäre, wenn ich nur den ersten Zweck im Auge gehabt hätte. — Im Allgemeinen blieb ich den Grundsätzen getreu, welche ich bei meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse" einhielt, d. h. ich strebte danach, das Wichtigere von dem minder Wichtigen zu sondern und durch Consequenz, klare Darstellung und passende theoretische Erläuterung die Uebersicht über das ganze Gebiet, wie das Verständniss des Einzelnen nach Möglichkeit zu erleichtern. Um aber das Werkchen nicht nur in Hinsicht auf Methodik und Darstellung, sondern auch in Betreff seines reellen und praktischen Werthes möglichst auszuzeichnen, war ich genöthigt, eine grosse Anzahl eigener Experimentaluntersuchungen zu machen, denn ich fand häufiger, als ich geglaubt hatte, dass die in den Büchern niedergelegten Angaben mit der Wahrheit im Widerspruche waren. Alle einzelnen Methoden selbst experimentell zu prüfen, war mir natürlich unmöglich, getrost und zuversichtlich aber darf ich sagen, dass ich bei weitem die meisten Angaben nach eigener Erfahrung machte.

Bei der Anordnung bin ich einem neuen, in dem Buche selbst motivirten Plane gefolgt. Derselbe ist so natürlich und so einfach, und der Zusammenhang unter den einzelnen Theilen so leicht verständlich, dass ich es für unnöthig erachte, hier noch besonders darauf einzugehen.

Was die in dem Buche angenommenen Aequivalentzahlen betrifft, so habe ich mit grösster Sorgfalt danach gestrebt, bei den mit abweichendem Resultat bestimmten eine möglichst gute Wahl zu treffen. Es war ferner nothwendig, sehr viele aus den ursprünglichen Versuchen neu zu berechnen, z. B. die des Magnesiums, Mangans, Phosphors, Nickels, Kobalts, Golds, Platins, Fluors, Arsens und vieler anderen, weil inzwischen die Aequivalente der Körper berichtigt worden sind, die bei jenen Bestimmungen zu Hülfe genommen wurden, namentlich die des Schwefels, Chlors, Quecksilbers etc. — Ich habe zu meiner Rechtfertigung in der Tabelle I. die Gewährsmänner der angenommenen Zahlen genannt und im Anhang die von mir ausgeführten Rechnungen beigefügt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass sämmtliche Tabellen neu berechnet werden mussten. Ich kann die Versicherung geben, dass jede Zahl doppelt berechnet worden und auf die Correctur die grösste Sorgfalt verwendet worden ist.

Und somit übergebe ich mein Buch. Möge es dazu beitragen, die für alles tiefere und gründlichere Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingut eines grösseren Publicums zu machen, möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche ich das Buch vornehmlich bestimmt habe, die Schwierigkeiten überwinden helfen, welche sich gleich beim Eingange in das für sie so wichtige Gebiet wirklich und scheinbar entgegenstellen, und möge es somit für die Chemie überhaupt den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bestrebt war.

Wiesbaden, im Januar 1846.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Bei der Herausgabe der zweiten Auflage meiner „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" habe ich nicht Ursache gefunden, von den früher befolgten Principien abzuweichen. — Das Buch in seiner jetzigen Gestalt ist daher in der Hauptsache ein unveränderter Abdruck der ersten Auflage. Veränderungen habe ich nur da vorgenommen, wo sich in Folge neuer Untersuchungen frühere Angaben mit Gewissheit verbessern liessen. Sie beziehen sich jedoch nur auf Einzelnheiten, z. B. auf die Atomgewichte des Chroms und Goldes, auf die Bestimmung des Kobalts etc.

Wiesbaden, im November 1846.

Vorrede zur dritten Auflage.

In dem kurzen Zeitraume, welcher zwischen dem Erscheinen der beiden ersten Auflagen der vorliegenden „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ lag, war auf dem Gebiete der analytischen Chemie nur wenig Neues zu Tage gefördert worden, und es konnte daher die zweite Auflage ein fast unveränderter Abdruck der ersten sein. — Zwischen der zweiten und dritten Auflage aber liegen sechs Jahre und zwar für die chemische Analyse in hohem Grade fruchtbringende. Es fallen in sie nicht allein die zahlreichen und wichtigen Arbeiten H. Rose's, welche derselbe zum Zwecke der Herausgabe seines klassischen Werkes „Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie“ angestellt hat, sondern auch sehr viele und bedeutende Anderer; wie sich denn die Zahl der Kräfte überhaupt sehr gemehrt hat, die zur gemeinsamen Förderung aller Zweige der Chemie thätig sind. — Von besonderer Wichtigkeit für den genannten Zeitraum war namentlich noch der Aufschwung, welchen die Maassanalyse während desselben genommen hat. Benutzte man auch früher maassanalytische Methoden, so standen solche doch ziemlich vereinzelt da und wurden mehr bei technischen Gehaltsbestimmungen als bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt, — während jetzt das Streben der Zeit dahin geht, auch bei letzteren mit Hülfe der Maassanalyse, unbeschadet der Genauigkeit, ungleich rascher zum Ziele zu kommen, als dies bei Anwendung gewichtsanalytischer Bestimmungsmethoden möglich ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich leicht, dass vorliegende dritte Auflage gänzlich umgearbeitet werden musste, um den Fortschritten der Wissenschaft und ihrem gegenwärtigen Standpunkte zu entsprechen. Die Umarbeitungen, Vermehrungen und Verbesserungen beziehen sich auf alle Theile des Buches. Ueberall habe ich durch strenge Sichtung und praktische kritische Prüfung die zuverlässigen

Methoden zu unterscheiden gesucht von den ungenauen und unpraktischen. Vielfach unterstützt wurde ich bei dieser mühsamen und langwierigen Arbeit durch die Assistenten und Schüler meines Laboratoriums.

Wesentlich erweitert habe ich den speciellen Theil des Buches durch Hinzufügung genau dargelegter Verfahrungsweisen zur Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, sowie zur Analyse der Düngerarten. Ich habe dies gethan, um auch dem praktischen Bedürfnisse der Fabrikanten, der Berg- und Hüttenleute, sowie der Landwirthe nach Möglichkeit zu genügen.

Was die chemischen Aequivalente anbetrifft, so habe ich mich eifrig bemüht, die wahren Werthe derselben mit Hülfe der darüber erschienenen neueren Arbeiten aufs Genaueste festzustellen; auch wurden — da sich dies ohne alle Volumvermehrung des Buches thun liess — neben die sich auf Sauerstoff = 100 beziehenden Zahlen, die auf Wasserstoff = 1 bezüglichen gesetzt, auf dass nunmehr Jeder diejenigen gebrauchen kann, welche ihm die geeigneteren scheinen oder an welche er gewöhnt ist.

Die Tabellen sind alle — soweit nöthig — neu berechnet und mit der grössten Sorgfalt controlirt und corrigirt.

Wiesbaden, im October 1853.

Vorrede zur vierten Auflage.

Seit der Herausgabe der dritten Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse sind vier Jahre verflossen. Dieser Zeitraum charakterisirt sich im Hinblick auf analytische Chemie namentlich dadurch, dass man versucht hat, gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden mehr und mehr zu ersetzen durch maassanalytische, — aber zugleich auch dadurch, dass man mit sichtender Hand bedacht war, unter der Masse von mitgetheilten maass- und gewichtsanalytischen Methoden die brauchbaren zu sondern von den unbrauchbaren.

Beide Bestrebungen haben die chemische Analyse unleugbar gefördert; mit besonderer Freude begrüsse ich aber die letztere, die kritisch sichtende.

War sie früher schon in hohem Grade förderlich und erspriesslich, so ist sie gegenwärtig zum unabweislichen Bedürfnisse geworden. In früherer Zeit nämlich entstanden in der Regel Methoden in dem Maasse, als man ihrer bedurfte. Dem, welcher sie aufstellte, musste selbst am meisten daran liegen, dass die Methode gut und zuverlässig sei, denn war sie schlecht, so wurden auch die Analysen schlecht, die er mit ihrer Hülfe ausführte, und der Zweck wurde verfehlt, dem die Methode als Mittel diente.

In der Gegenwart aber jagt man häufig nach Methoden, nicht um sie zu gebrauchen, sondern nur um sie zu publiciren. Da kommen denn natürlich neben guten auch solche zu Tage, die entweder nur in ganz speciellen Fällen oder aber gar nicht brauchbar sind, und die Kritik ist dann genöthigt, die Masse des Erbeuteten zu sichten und zu sondern, damit nicht zuletzt das Gute von dem Schlechten so verdeckt wird, dass man es kaum mehr zu finden weiss.

Bei der Herausgabe der vierten Auflage vorliegender Anleitung, der im Wesentlichen der Plan der dritten zu Grunde liegt, habe ich mich nun bestrebt, den angedeuteten Richtungen der Gegenwart in bester Art gegenüber zu treten, selbst auf die Gefahr hin, dass das Buch die Grenzen einer blossen Anleitung etwas überschreiten und hier und da den Charakter eines Lehrbuches annehmen möge.

Ich habe zu dem Ende das massenhafte Material nach Möglichkeit gesichtet, das Gute empfohlen und in den Vordergrund gestellt, das weniger Gute als solches bezeichnet und ganz kurz behandelt, überall aber gesucht, das Ueberblicken des Ganzen durch systematische Darstellung zu erleichtern.

Ich hoffe hierdurch nicht nur den praktischen Nutzen des Buches erhöht, sondern auch den Studirenden einen wesentlichen Dienst geleistet zu haben; denn indem diese die weniger brauchbaren, ja selbst hier und da ganz schlechten Methoden zusammengestellt und nach ihrem Werthe beurtheilt finden, lernen sie die Irrwege, auf welche Andere gerathen sind, und die gewöhnlich kurz und einladend erscheinen, kennen und vermeiden.

Möchten die Worte, welche ich dieser Auflage vorausschicke, dazu dienen, die Vorsicht zu erhöhen, mit der bei Publication neuer analytischer Methoden zu verfahren ist, und neue Kräfte anzuspornen, bei dem mühsamen aber wichtigen Geschäfte der Kritik gewissenhaft mitzuwirken.

Wiesbaden, im October 1857.

Vorrede zur fünften Auflage.

Bei der Bearbeitung der fünften Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse bin ich denselben Grundsätzen treu geblieben, welche ich in den vorigen Auflagen, insbesondere in der vierten, befolgt und in den betreffenden Vorreden dargelegt habe. — Die neue Auflage trägt den vielen in den letzten Jahren gemachten Fortschritten auf dem Gebiete der quantitativen Analyse bis auf die jüngste Zeit nach allen Richtungen hin gewissenhaft Rechnung. Viele Abschnitte des Buches — namentlich auch im speciellen Theile — mussten in Folge dessen ganz neu bearbeitet, nicht wenige hinzugefügt und fast alle wesentlich ergänzt werden.

Der Feststellung der Aequivalentzahlen habe ich wieder die grösste Sorgfalt zugewendet und die fast allgemein üblich gewordene Abrundung derselben mir nur da erlaubt, wo die dadurch veranlassten Aenderungen der unmittelbar gefundenen Zahlenwerthe ganz in die Grenzen zuverlässiger Versuchsfehler fallen.

Da fast alle Chemiker der Gegenwart die Aequivalentzahlen auf Wasserstoff = 1 beziehen, so habe ich, um Verwechselungen vorzubeugen, in der neuen Auflage nur die diesem Systeme entsprechenden aufgenommen und die auf Sauerstoff = 100 bezüglichen Aequivalentzahlen weggelassen.

Wiesbaden, im September 1864.

Dr. R. Fresenius.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen §. 1 11

I. Die Quantitätsbestimmung §. 2 —

1. Die Gewichtsbestimmung 12

a. Die Wage §. 3 —

Richtigkeit derselben §. 4 —

Empfindlichkeit derselben §. 5 14

Prüfung derselben §. 6 und §. 7 16

b. Die Gewichte §. 8 18

c. Das Wägen §. 9 20

Regeln dabei §. 10 22

2. Die Volumbestimmung §. 11 24

a. Das Messen der Gase §. 12 —

Richtiges Ablesen §. 13 27

Einfluss der Temperatur §. 14 30

Einfluss des Druckes §. 15 —

Einfluss der Feuchtigkeit §. 16 31

b. Das Messen von Flüssigkeiten §. 17 32

α. Auf Einguss graduirte Messgefässe.

aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.

1. Die Messkolben §. 18 33

bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.

2. Der graduirte Cylinder §. 19 35

β. Auf Ausguss graduirte Messgefässe.

aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.

Seite

3. Die graduirte Pipette §. 20 35

bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.

4. Die Büretten.

I. Die Quetschhahn-Bürette §. 21 38

II. Die Gay-Lussac'sche Bürette §. 22 . 43

III. Die Geissler'sche Bürette §. 23 . . . 44

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

1. Die Auswahl der Substanz §. 24 45

2. Die mechanische Zertheilung §. 25 46

3. Das Trocknen §. 26 49

Exsiccatoren §. 27 50

Wasserbäder §. 28 52

Luftbäder §. 29 56

Oelbäder §. 30 58

Trockenscheibe §. 31 60

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen §. 32 61

1. Das Abwägen der Substanz §. 33 62

2. Die Wasserbestimmung § 34 63

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust §. 35 64

b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben §. 36 66

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand §. 37 68

a. Directe Auflösung §. 38 69

b. Auflösung vermittelt durch Aufschliessung §. 39 70

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen §. 40 —

a. Abdampfen §. 41 71

Wägen durch Abdampfen erhaltener Rückstände §. 42 . . . 77

b. Fällung §. 43 78

α. Fällung mit darauf folgender Decantation §. 44 80

β. Fällung mit darauf folgender Filtration §. 45 81

aa. Filtrirapparat —

bb. Regeln beim Filtriren §. 46 83

cc. Auswaschen §. 47 85

γ. Fällung mit darauf folgender Decantation und Filtration §. 48 86

Weitere Behandlung der Niederschläge §. 49 87

aa. Trocknen der Niederschläge §. 50 88

bb. Glühen der Niederschläge §. 51 89

Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter) §. 52 92

Zweite Methode (Gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters) §. 53 93

5. Die Maassanalyse §. 54 94

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien §. 55 98

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel §. 56 —

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren §. 57 99

b. Wasserstoffsäuren und Halogene §. 58 100

c. Sulfosäuren 101

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen und Metalle.

α. Alkalien und

β. alkalische Erden §. 59 102

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben §. 60 —

b. Sulfobasen 104

Seite

IV. Salze.
a. Salze der Alkalien §. 61 105
b. Salze der alkalischen Erden §. 62 106
c. Salze der Oxyde der Schwermetalle §. 63 107
B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege §. 64 108
C. Reagentien zur Maassanalyse §. 65 110
D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen §. 66 115

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden §. 67 121
A. Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden 123

Basen der ersten Gruppe.

1. Kali §. 68 . —
2. Natron §. 69 . 125
3. Ammon §. 70 . 127

Basen der zweiten Gruppe.

1. Baryt §. 71 . 128
2. Strontian §. 72 . 130
3. Kalk §. 73 . 131
4. Magnesia §. 74 . 134

Basen der dritten Gruppe.

1. Thonerde §. 75 . 135
2. Chromoxyd §. 76 . 137

Basen der vierten Gruppe.

1. Zinkoxyd §. 77 . 138
2. Manganoxydul §. 78 140
3. Nickeloxydul §. 79 143
4. Kobaltoxydul §. 80 144
5. Eisenoxydul u. 6. Eisenoxyd §. 81 147

Basen der fünften Gruppe.

1. Silberoxyd §. 82 . 149
2. Bleioxyd §. 83 . 152
3. Quecksilberoxydul u. 4. Quecksilberoxyd §. 84 155
5. Kupferoxyd §. 85 . 157
6. Wismuthoxyd §. 86 159
7. Cadmiumoxyd §. 87 161

Metalloxyde der sechsten Gruppe.

1. Goldoxyd §. 88 . 162
2. Platinoxyd §. 89 . 163
3. Antimonoxyd §. 90 164
4. Zinnoxydul u. 5. Zinnoxyd §. 91 166
6. Arsenige Säure und Arsensäure §. 92 167

Seite

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen 169
Säuren der ersten Gruppe §. 93 —
Säuren der zweiten Gruppe §. 94 177
Säuren der dritten Gruppe §. 95 179

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper §. 96 180
I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist 183
Erste Gruppe:
1. Kali §. 97 —
2. Natron §. 98 187
3. Ammon §. 99 189
4. (Lithion) §. 100 193
Zweite Gruppe:
1. Baryt §. 101 194
2. Strontian §. 102 197
3. Kalk §. 103 199
4. Magnesia §. 104 203
Dritte Gruppe:
1. Thonerde §. 105 206
2. Chromoxyd §. 106 208
3. (Titansäure) §. 107 211
Vierte Gruppe:
1. Zinkoxyd §. 108 212
2. Manganoxydul §. 109 216
3. Nickeloxydul §. 110 222
4. Kobaltoxydul §. 111 224
5. Eisenoxydul §. 112 227
6. Eisenoxyd §. 113 236
7. (Uranoxyd) §. 114 244
Fünfte Gruppe:
1. Silberoxyd §. 115 245
2. Bleioxyd §. 116 258
3. Quecksilberoxydul §. 117 265
4. Quecksilberoxyd §. 118 267
5. Kupferoxyd §. 119 273
6. Wismuthoxyd §. 120 283
7. Cadmiumoxyd §. 121 287
8. (Palladiumoxydul) §. 122 288
Sechste Gruppe:
1. Goldoxyd §. 123 290
2. Platinoxyd §. 124 291
3. Antimonoxyd §. 125 294
4. Zinnoxydul u. 5. Zinnoxyd §. 126 299
6. Arsenige Säure u. 7. Arsensäure §. 127 304
8. (Molybdänsäure) §. 128 313
II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen 315
Erste Gruppe:
Erste Abtheilung.
1. Arsenige und Arsensäure §. 129 —
2. Chromsäure §. 130 —
Anhang: Selenige, schweflige, unterschweflige u. Jodsäure §. 131 320
Zweite Abtheilung.
1. Schwefelsäure §. 132 324
Anhang: Kieselfluorwasserstoffsäure §. 133 330

Seite

Dritte Abtheilung.
1. Phosphorsäure.
I. Bestimmung §. 134 331
II. Trennung von den Basen §. 135 340
2. Borsäure §. 136 . 348
3. Oxalsäure §. 137 . 352
4. Fluorwasserstoffsäure §. 138 354
Vierte Abtheilung.
1. Kohlensäure §. 139 . 356
2. Kieselsäure §. 140 . 370
Zweite Gruppe:
1. Chlorwasserstoffsäure §. 141 378
Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande §. 142 . . 385
2. Bromwasserstoffsäure §. 143 387
Anhang: Bestimmung des freien Broms §. 144 390
3. Jodwasserstoffsäure §. 145 —
Anhang: Bestimmung des freien Jods §. 146 395
4. Cyanwasserstoffsäure §. 147 403
5. Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelmetalle §. 148 410
Dritte Gruppe:
1. Salpetersäure §. 149 420
2. Chlorsäure §. 150 . 432

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper §. 151 434
I. Die Scheidung der Basen von einander 437
Erste Gruppe:
Trennung der Oxyde der Gruppe I. von einander §. 152 —
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von denen der Gruppe I. §. 153 443
II. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von einander §. 154 448
Dritte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von denen der Gruppe I. §. 155 453
II. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von denen der Gruppe II. §. 156 454
III. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von einander §. 157 458
Vierte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe IV von denen der Gruppe I. §. 158 459
II. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe II. §. 159 460
III. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe III. und von einander §. 160 . 464
IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons §. 161 483
Trennung des Uranoxyds von den Oxyden der Gruppen I bis IV . . 488
Fünfte Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von denen der Gruppen I bis IV. §. 162 . 490
II. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von einander §. 163 496
Sechste Gruppe:
I. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von denen der Gruppen I bis V. §. 164 . 507
II. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von einander §. 165 519
II. Die Scheidung der Säuren von einander 527
Erste Gruppe §. 166 . —
Zweite Gruppe:
I. Trennung der Säuren der Gruppe II. von denen der Gruppe I. §. 167 534
Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze enthalten §. 168 536
II. Trennung der Säuren der Gruppe II. von einander §. 169 537

Seite
Dritte Gruppe. §. 170 547
Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten und von einander —

Sechster Abschnitt.

Die Elementaranalyse organischer Körper §. 171 549
I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen §. 172 551
II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente §. 173 554
A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen . . 556
a. Feste Körper —
α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige —
1. v. Liebig's Verfahren §. 174 —
I. Apparat und Vorbereitungen —
II. Ausführung der Analyse 564
2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens §. 175 569
β. Schwer verbrennliche, nicht flüchtige Körper 571
1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd §. 176 572
2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali §. 177 573
3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff §. 178 574
γ. Flüchtige Körper, oder solche, die bei 100° C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren §. 179 . 579
b. Flüssige Körper —
α. Flüchtige §. 180 —
β. Nicht flüchtige §. 181 582
Anhang zu A. §. 182:
1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure 583
2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs 585
B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen 588
a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern §. 183 —
b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen 590
α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum —
1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum §. 184 —
aa. Nach v. Liebig —
bb. Nach Bunsen 593
cc. Nach Marchand, modificirt von Gottlieb 595
2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum §. 185 596
aa. Nach Dumas —
bb. Nach Simpson 598
β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak, nach Varrentrapp und Will §. 186 601
γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot §. 187 606
C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen §. 188 . . 607
D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen §. 189 . 614
E. Analyse von Chlor (Brom oder Jod) enthaltenden organischen Verbindungen §. 190 615
F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten §. 191 617
Anhang: Verfahren von Cloëz zur Elementaranalyse organischer Körper §. 192 619
III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen 622
1. Aus den Verbindungsverhältnissen mit Säuren, Basen etc. §. 193 —
2. Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe §. 194 . . . 624
3. Aus den Zersetzungsproducten §. 195 629

Zweite Unterabtheilung.

Seite

Berechnung der Analysen . 630
I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung und Darstellung des Gefundenen in Procenten §. 196 —
1. Wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.
a. Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden §. 197 631
b. Bei Gasen, die gemessen wurden §. 198 —
2. Wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde etc. §. 199 . 636
3. Bei indirecten Analysen §. 200 638
Anhang zu I. Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen §. 201 642
II. Aufstellung empirischer Formeln §. 202 644
III. Aufstellung rationeller Formeln §. 203 647
IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper §. 204 652

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

I. Analyse der natürlichen Gewässer 661
A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer §. 205 —
B. Analyse der Mineralwasser §. 206 666
1. Ausführung der Mineralwasseranalyse 667
A. Arbeiten an der Quelle —
I. Apparat und Erfordernisse §. 207 —
II. Specielle Ausführung §. 208 669
B. Arbeiten im Laboratorium 684
I. Qualitative Analyse —
II. Quantitative Analyse §. 209 —
Untersuchung der Gase §. 210 699
Modificationen, bedingt durch die Anwesenheit eines fixen kohlensauren Alkalis §. 211 702
Bemerkungen zur Analyse der Schwefelwasser §. 212 . 704
2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate §. 213 706
II. Analyse solcher technischen Producte und Mineralien, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth 714
1. Bestimmung des Gehalts an freier Säure (Acidimetrie) —
A. Ermittelung aus dem specifischen Gewichte §. 214 —
B. Ermittelung durch Sättigung mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalt §. 215 718
Modification des gewöhnlichen Verfahrens nach Kiefer §. 216 727
C. Ermittelung durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelt-kohlensaurem Natron ausgetriebenen Kohlensäure §. 217 728
2. Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlensaurem Alkali (Alkalimetrie) . 729
A. Ermittelung des Kalis, Natrons oder Ammoniaks aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen §. 218 —
B. Prüfung der Soda und Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem und ätzendem Alkali im Ganzen 731

	Seite
I. Maassanalytische Methoden (Sättigungsmethoden)	732
Verfahren nach Descroizilles und Gay-Lussac §. 219	—
Verfahren nach Fr. Mohr §. 220	736
II. Gewichtsanalytische Methode nach Fresenius und Will §. 221	737
C. Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem in Soda oder Pottasche enthalten sein kann §. 222	739
D. Bestimmung von kohlensaurem Natron neben kohlens. Kali	741
3. Anwendung der Alkalimetrie zur Bestimmung alkalischer Erden §. 223	—
4. Analyse der rohen Soda §. 224	743
5. Chlorometrie §. 225	748
Bereitung der Chlorkalklösung	749
A. Methode von Gay-Lussac §. 226	—
B. Methode von Pénot §. 227	750
C. Methode von Otto §. 228	752
Modificationen dieser Methode	753
D. Methode von Bunsen	754
6. Prüfung des Braunsteins §. 229	755
I. Das Trocknen der Braunsteinproben	756
II. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Hyperoxyd §. 230	757
A. Verfahren nach Fresenius und Will	—
B. Verfahren nach Bunsen	761
C. Verfahren mittelst Eisens	—
III. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit §. 231	762
IV. Prüfung des Braunsteins auf die Salzsäuremenge, welche er zu vollständiger Zersetzung fordert §. 232	763
7. Analyse des Kochsalzes §. 233	—
8. Analyse des Schiesspulvers §. 234	765
9. Analyse natürlicher Silicate §. 235	770
10. Analyse der Thone §. 236	774
11. Analyse der Kalksteine, Dolomite, Mergelarten etc.	779
A. Methode der vollständigen Analyse §. 237	780
B. Maassanalytische Bestimmung des kohlensauren Kalks §. 238	783
12. Analyse der Eisenerze	784
A. Methode der vollständigen Analyse §. 239	—
B. Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt §. 240	788
13. Chromeisenstein §. 241	794
14. Kupferkies §. 242	795
15. Kupfer-Nickelstein §. 243	799
16. Schwefelkies §. 244	800
17. Bleiglanz §. 245	803
Bestimmung des Silbers im Bleiglanz und Prüfung auf Gold §. 246	804
18. Zinkerze §. 247	809
Maassanalytische Methoden der Zinkbestimmung §. 248	811
19. Analyse des Roheisens, Stahls und Schmiedeeisens §. 249	817
Anhang zu II.:	
I. Bestimmung des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, des Rohrzuckers, Milchzuckers, Stärkemehls und Dextrins	829
A. Mittelst Kupfervitriols §. 250	830
B. Mittelst geistiger Gährung §. 251	835
II. Bestimmung der Gerbsäure	838
A. Methode von Löwenthal §. 252	—
B. Methode von Hammer §. 253	840
C. Methode von Persoz §. 254	843
III. Analyse der Pflanzenaschen §. 255	845
I. Bereitung der Aschen §. 256	847
II. Analyse der Aschen §. 257	852
a. Qualitative Analyse	853
b. Quantitative Analyse	854
α. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden ist §. 258	—

Seite

β. Durch Salzsäure aufschliessbare Aschen, in welchen ausser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist §. 259 857
γ. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Aschen §. 260 . 859
III. Darstellung der Resultate §. 261 860
IV. Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben §. 262 861
IV. Analyse der Bodenarten §. 263 . 863
I. Wahl und Aufnahme des Bodens §. 264 864
II. Mechanische Analyse §. 265 —
III. Chemische Analyse §. 266 868
V. Analyse der Düngerarten §. 267 884
A. Allgemeines Verfahren §. 268 887
B. Analyse des Guanos §. 269 888
C. Analyse des Knochenmehles §. 270 891
D. Analyse des Kalksuperphosphates §. 271 892
E. Analyse der Knochenkohle §. 272 895
Bestimmung der Kohlensäure darin §. 273 896
VI. Analyse der atmosphärischen Luft §. 274 900
A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure §. 275 901
B. Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs §. 276 907

Dritte Abtheilung.

Uebungsaufgaben. 909

Anhang.

I. Analytische Belege . 929
II. Nachträge . 958
III. Tabellen zur Berechnung der Analysen 969
Tabelle 1. Aequivalente der Elemente —
„ 2. Zusammensetzung der Basen und Sauerstoffsäuren 971
„ 3. Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division 975
„ 4. Menge des gesuchten Bestandtheiles für jede Zahl der gefundenen Verbindung 978
„ 5. Specifisches und absolutes Gewicht einiger Gase 994
„ 6. Vergleichung der Grade des Quecksilberthermometers mit denen des Luftthermometers —

Einleitung.

Die gesammte chemische Analyse zerfällt, wie wir in der Einleitung zum ersten Theile dieses Werkes gesehen haben, in die qualitative und in die quantitative Analyse. Die Aufgabe der ersteren ist, wie am angeführten Orte bereits erwähnt wurde, die Erforschung der Art, die Aufgabe der letzteren die Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers.

Die qualitative Analyse führt zum Ziele, indem sie uns lehrt, die unbekannten Bestandtheile in schon bekannte Formen überzuführen, so dass wir aus diesen sichere Schlüsse auf jene zu machen im Stande sind. Die quantitative Analyse erfüllt ihre Aufgabe je nach Umständen in oft ganz verschiedener Weise. Fassen wir gleich hier die zwei am meisten von einander abweichenden Methoden ins Auge, so begegnen wir der Gewichtsanalyse und der Maassanalyse. Beide erstreben denselben Zweck, aber sie schlagen ganz verschiedene Wege ein.

Die Gewichtsanalyse lehrt uns die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile der zu untersuchenden Körper in Formen oder Verbindungen bringen, welche erstens eine scharfe Gewichtsbestimmung zulassen und die ferner in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile aufs Genaueste bekannt sind.

Diese Formen oder Verbindungen der Körper, welche sich den angegebenen Eigenschaften zufolge zur Quantitätsbestimmung eignen, sind entweder Educte aus der analysirten Verbindung oder dem zerlegten Gemenge, oder es sind Producte. Im ersteren Falle ist das gefundene Gewicht des educirten Bestandtheiles der directe Ausdruck der Menge, in welcher er in dem untersuchten Körper enthalten war, im anderen Falle ergibt sich uns die wirkliche Menge des in einer neuen Verbindung abgeschiedenen Bestandtheiles (die Quantität, in welcher er im untersuchten

Körper ursprünglich enthalten war) nicht direct, sondern erst durch eine einfache Berechnung. Ein Beispiel diene zur Erläuterung.

Gesetzt, wir wollten im Quecksilberchlorid die Menge des Quecksilbers bestimmen, so könnten wir dieses erstens, indem wir aus der Lösung des Quecksilberchlorids das Quecksilber z. B. durch Zinnchlorür regulinisch ausfällten; wir könnten es ferner, indem wir die Lösung mit Schwefelwasserstoff niederschlügen und das gefällte Quecksilbersulfid dem Gewichte nach bestimmten. 100 Theile Quecksilberchlorid bestehen aus 73,82 Quecksilber und 26,18 Chlor. Bei absolut genauer Ausführung müssen wir demnach durch Fällung mit Zinnchlorür von 100 Theilen Quecksilberchlorid 73,82 Theile metallisches Quecksilber erhalten; bei gleich genauer Ausführung der anderen Methode würden wir von derselben Menge Quecksilberchlorid 85,634 Theile Quecksilbersulfid bekommen. Im ersteren Falle finden wir demnach die Zahl 73,82 (das ist die Menge des Quecksilbers, welche in der zur Analyse verwendeten Quantität Quecksilberchlorid enthalten war) direct, im zweiten Falle müssen wir sie erst durch die folgende einfache Gleichung ermitteln: 100 Theile Quecksilbersulfid enthalten 86,207 Quecksilber, wie viel enthalten 85,634 Theile; — $x = 73,82$. —

Als unumgänglich nothwendige Eigenschaften der Formen und Verbindungen, welche bei der Gewichtsanalyse dienen sollen, sind also festzuhalten, dass sie erstlich genaues Wägen zulassen, und dass sie ferner ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Fehlt jene Eigenschaft, so ist genaue Ausführung der Analyse an und für sich unmöglich, fehlt diese, so mangelt, im Falle man mit producirten Verbindungen zu thun hat, der zur Aufstellung der Rechnung nothwendige Ausgangspunkt. —

Die **Maassanalyse** beruht auf einem ganz anderen Principe als die Gewichtsanalyse. Sie lehrt die Menge eines Körpers dadurch finden, dass man ihn aus einem bestimmten Zustande in einen anderen ebenfalls bestimmten überführt, und zwar mit Hülfe einer Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerthe und unter Umständen, welche das Ende der Ueberführung deutlich erkennen lassen. — Wählen wir auch hier ein Beispiel zur Versinnlichung. Uebermangansaures Kali zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung gesetzt, führt das Eisenoxydul sofort in Oxyd über, indem die durch ihre intensive Farbe ausgezeichnete Uebermangansäure Sauerstoff abgibt und in Manganoxydul übergeht, welches sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu farblosem schwefelsauren Manganoxydul verbindet. — Tröpfeln wir daher zu einer Eisenoxydul enthaltenden angesäuerten Flüssigkeit eine Lösung von übermangansaurem Kali, so verschwindet die rothe Farbe desselben beim Umrühren längere Zeit hindurch. Endlich aber kommt ein Zeitpunkt, in welchem die Färbung, die durch den zuletzt hinzugekommenen Tropfen erzeugt worden ist, nicht wieder verschwindet; es ist der Moment, in welchem alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist.

Stellen wir nun den Wirkungswerth der Lösung des übermangan-

sauren Kalis fest, wie dies geschieht, indem wir sie auf eine bekannte Menge gelösten Eisenoxyduls wirken lassen, ermitteln wir also z. B., dass 100 Theile derselben genau 2 Theile Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, so können wir nunmehr mit dieser Auflösung von übermangansaurem Kali auch eine jede Lösung prüfen, die eine uns unbekannte Menge Eisenoxydul enthält; denn gebrauchten wir zur Oxydation einer solchen gerade 100 Theile der Lösung des übermangansauren Kalis, so enthielte die Eisenlösung genau 2 Theile Eisenoxydul, gebrauchten wir dagegen nur 50 Theile, so enthielte sie 1 Theil Eisenoxydul. — Indem man also die Menge der Lösung des übermangansauren Kalis bestimmt, findet man die ihr proportionale Menge des Eisenoxyduls.

Weil man nun die verbrauchte Quantität der wirkenden Flüssigkeit durch Abmessen und nicht durch Abwägen zu bestimmen pflegt, so nennt man diese Art der Analyse **Maassanalyse**. Sie lässt das zu erstrebende Ziel gewöhnlich weit rascher erreichen als die Gewichtsanalyse.

Der Begriff und die Aufgabe der quantitativen Analyse wäre nunmehr festgestellt, ebenso die Art, auf welche sie im Allgemeinen ihre Aufgabe erfüllt. Ehe wir weiter gehen, müssen vor Allem die Eigenschaften in Betracht gezogen werden, welche Denen zukommen müssen, die quantitativen Analysen mit Erfolg obliegen wollen. Diese Eigenschaften sind von dreierlei Art; erstens nämlich werden theoretische Kenntnisse, zweitens manuelle Geschicklichkeit und drittens strenge Gewissenhaftigkeit erfordert.

Was zuerst das Wissen betrifft, so muss zu den Vorkenntnissen, welche wir als zum Studium der qualitativen Analyse erforderlich anführten, das Innehaben dieser letzteren hinzukommen. Fügen wir alsdann noch genaue Kenntniss der stöchiometrischen Gesetze, sowie Gewandtheit in der Ausführung von in der Regel einfachen Rechnungen bei, so haben wir die Summe der zum Beginn des Studiums der quantitativen Analyse nöthigen Vorkenntnisse. Sie befähigen uns, im Verlauf desselben die Methoden kennen und verstehen zu lernen, nach welchen Körper ihrem Gewichte nach bestimmt oder geschieden werden, — sie machen es uns möglich, die Berechnungen auszuführen, durch welche wir aus den analytischen Resultaten die Zusammensetzung der Verbindungen nach Aequivalenten finden können und durch die wir andererseits die Richtigkeit der angewendeten Trennungsmethoden zu prüfen, die gefundenen Resultate zu controliren vermögen.

Mit dem Wissen muss das Können sich vereinigen. — Dieser Satz gilt im Allgemeinen bei den gesammten angewandten Wissenschaften; wenn er aber bei irgend einer insbesondere hervorgehoben zu werden verdient, so ist es bei der quantitativen Analyse der Fall. Mit den gründlichsten Kenntnissen ausgerüstet, ist man nicht im Stande zu bestimmen, wie viel Kochsalz in einer Lösung ist, wenn man nicht eine Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes giessen kann, ohne dass etwas

wegspritzt oder ein Tropfen am Rande des Gefässes hinabläuft u. s. w. — Die Hand muss sich die Fähigkeit erwerben, die bei quantitativen Analysen vorkommenden Operationen mit Umsicht und Geschick auszuführen, eine Fähigkeit, welche einzig und allein durch praktische Uebung erworben werden kann. —

Das Wissen und Können muss das Wollen, das redliche Streben nach der Wahrheit, die strengste Gewissenhaftigkeit ergänzen. — Jeder, der sich nur einigermaassen mit quantitativen Analysen beschäftigt hat, weiss, dass sich, besonders am Anfange, zuweilen Fälle ereignen, in denen man Zweifel hegt, ob das Resultat genau ausfallen wird, oder in denen man gewiss ist, dass es nicht sehr genau ausfallen kann. Bald ist ein wenig verschüttet worden, bald hat man durch Decrepitation einen Verlust erlitten, — bald zweifelt man, ob man sich im Wägen nicht geirrt habe, — bald stimmen zwei Analysen nicht recht überein. In solchen Fällen handelt es sich darum, dass man die Gewissenhaftigkeit habe, die Arbeit alsobald noch einmal zu machen. Wer diese Selbstüberwindung nicht hat, wer Mühe scheut, wo es sich um Wahrheit handelt, wer sich auf Schätzen und Muthmaassen einlässt, wo es die Erlangung positiver Gewissheit gilt, dem müssen Fähigkeit und Beruf zur Ausführung quantitativer Analysen ebenso gut abgesprochen werden, als wenn es ihm an Kenntnissen oder Geschicklichkeit gebräche. Wer seinen Arbeiten selbst nicht volles Vertrauen schenken, wer auf seine Resultate nicht schwören kann, der mag immerhin zu seiner Uebung analysiren, nur hüte er sich, seine Resultate als sicher zu veröffentlichen oder anzuwenden, es dürfte ihm nicht zum Vortheil, der Wissenschaft aber würde es nur zum Nachtheil gereichen.

Fragen wir nun, mit welchen Körpern sich die quantitative Analyse beschäftige, so können wir, abgesehen davon, dass in der vorliegenden Anleitung nur die in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft vorkommenden Stoffe berücksichtigt werden, allgemeinhin antworten, sie beschäftige sich mit Allem, was überhaupt körperlich sei. Will man aber eintheilen, so kann man, ohne die Materie specieller ins Auge zu fassen, sagen, sie beschäftige sich einerseits mit der Analyse von gemengten Substanzen, andererseits mit der Zerlegung chemischer Verbindungen. So unbegründet diese Eintheilung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so muss sie doch festgehalten werden, wenn wir uns von dem Werthe und Nutzen der quantitativen Analyse ein klares Bild verschaffen wollen; sie muss es um so mehr, da in den beiden Fällen der Zweck der Analyse ein verschiedener ist, da in beiden die Richtigkeit der Analysen auf verschiedene Art controlirt wird, und da die quantitative Analyse im einen Falle, man kann so sagen, in der Regel der Wissenschaft, im anderen Falle aber im Durchschnitt Zwecken des Lebens dient. Analysire ich z. B. die Salze einer Säure, so kann ich aus den Resultaten die Constitution der Säure, ihr Mischungsgewicht, ihre Sättigungscapacität u. s. w. finden, oder mit anderen Worten, ich kann

eine Reihe von Fragen beantworten, welche für die Theorie von Wichtigkeit sind. Analysire ich hingegen Schiesspulver, Metalllegirungen, gemengte Arzneimittel, Pflanzenaschen u. s. w., so ist mein Zweck ein anderer, ich will alsdann durch meine Resultate keine theoretischen Fragen der Chemie lösen, sondern ich strebe danach, entweder Künsten und Gewerben, oder auch anderen Wissenschaften einen Dienst zu leisten. Will ich meine Resultate einer Controle unterwerfen, so kann ich im ersten Falle meistens den Weg der stöchiometrischen Berechnung wählen, im letzteren aber müssen die Resultate durch Wiederholung der Analyse Bestätigung erhalten.

Wenn wir das eben Angeführte richtig erwägen, so muss uns die ausserordentliche Wichtigkeit der quantitativen Analyse klar vor Augen treten, es muss uns deutlich werden, wie sie die Chemie erst zur Wissenschaft gemacht hat, indem sie uns die Ausgangspunkte zur Ermittelung der Gesetze bot, nach welchen sich die Elemente vereinigen und umsetzen. Die ganze Stöchiometrie ist auf ihre Resultate gegründet, alle rationellen Ansichten über die Constitution der Verbindungen stützen sich darauf, als auf die einzige feste und sichere Basis. —

Für die Chemie als Wissenschaft ist sonach die quantitative Analyse der stärkste und mächtigste Hebel, für die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben, auf andere Wissenschaften, Künste und Gewerbe ist sie es in nicht geringerem Grade. Dem Mineralogen gibt sie Aufschluss über die wahre Natur der Mineralien, sie gibt ihm Haltpunkte zur Erkennung und Eintheilung derselben; dem Physiologen ist sie ein nicht zu entbehrendes Hülfsmittel; der Landwirthschaft ist daraus bereits grosser Vortheil erwachsen, ungleich grösserer aber steht für sie noch in Aussicht. Der Nutzen, den sie der Medicin und Pharmacie, sowie der Industrie und dem Handel direct und indirect gewährt, bedarf am wenigsten der Auseinandersetzung. — Jede Wirkung aber hat ihre Gegenwirkung. Die quantitative Analyse gab der Stöchiometrie ihre Begründung, die stöchiometrischen Gesetze aber geben uns ein Mittel ab, die Resultate der Analysen auf eine Weise zu controliren, wodurch sie erst den Grad von Zutrauen erhalten konnten, welchen wir ihnen jetzt in den meisten Fällen zu schenken berechtigt sind. — Die quantitative Analyse förderte die Industrie, dafür erhalten wir jetzt Platin-, Glas- und Porzellangefässe, Kautschukwaaren u. s. w. von einer Vollkommenheit und Zweckmässigkeit, ohne welche eine so genaue Ausführung chemischer Analysen, wie wir sie jetzt gewohnt sind, ausserordentlich schwierig, um nicht zu sagen unmöglich wäre.

So sehr aber auch hierdurch die quantitative Analyse erleichtert wird, und so bedeutend auch durch die Vervollkommnung der Maassanalyse viele Bestimmungen abgekürzt werden, so bleibt doch die quantitative Analyse immerhin ein sehr zeitraubendes Geschäft, besonders da man von Anfang bei ihrer Ausführung nicht Vielerlei zugleich vornehmen kann, ohne die Genauigkeit des Resultats mehr oder weniger zu beein-

trächtigen. Jedem, der sich mit ihrer Erlernung beschäftigen will, rathe ich daher, sich mit einem gehörigen Vorrath von Geduld zu wappnen, damit sie ihm auf dem Wege alsdann nicht mangle.

Die Erwerbung der nothwendigen Sicherheit in der quantitativen Analyse, die Aneignung des unentbehrlichen, auf erhaltene Resultate gegründeten Selbstvertrauens ist ein Ziel, welches nicht stürmend erreicht werden kann, sondern zu dem man nur allmählich und Schritt vor Schritt gelangt. — So mechanisch und somit ermüdend und langweilig nun aber auch die Ausführung zuweilen erscheinen mag, so lohnend sind gute Resultate, so unangenehm freilich andererseits ungenaue. Wer sich daher das Studium der quantitativen Analyse zu einem nach Möglichkeit angenehmen machen will, der bestrebe sich, durch strenges, fast scrupulöses Einhalten aller Bedingungen, gleich von Anfang, wenn auch mit grösserem Zeitaufwande, gute Resultate zu erhalten. Ich kenne kaum einen aus praktischen Arbeiten unmittelbar hervorgehenden Lohn, welcher angenehmer wäre als der, recht übereinstimmende Analysen, recht genaue Resultate zu erhalten. Sie tragen ihren Lohn in sich und sind, selbst abgesehen von den dadurch zu erreichenden Zwecken, eine schöne Genugthuung für die verwendete Zeit und Mühe.

Die Körper, mit denen wir uns in dieser Anleitung beschäftigen werden, sind folgende:

I. Metalloide.

Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, (Selen), Phosphor, Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, Bor, Kiesel, Kohlenstoff.

II. Metalle.

Kalium, Natrium, (Lithium), Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, (Titan), Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, (Uran), Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium, (Palladium), Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen, (Molybdän).

Die in Klammern eingeschlossenen Elemente werden anhangsweise und kürzer behandelt, als die übrigen.

Bevor wir nun zur Betrachtung des Einzelnen übergehen, ist es vor Allem nothwendig, eine deutliche Uebersicht über das ganze Gebiet, über die Summe des zu Erlernenden zu erlangen. Diese Uebersicht gewinnen wir, indem wir die dem Werke zu Grunde liegende Eintheilung ins Auge fassen.

Es zerfällt vor Allem in drei Hauptabtheilungen. Die erste handelt von der quantitativen Analyse im Allgemeinen und bespricht in zwei Unterabtheilungen zuerst die Ausführung, sodann die Berechnung der Analysen, — die zweite umfasst die Darlegung specieller analytischer Methoden, und die dritte enthält eine Anzahl sorgfältig

ausgewählter Aufgaben, welche bei Erlernung der quantitativen Analyse zweckmässig zu Grunde gelegt werden können.

Ein klares Bild dieser Eintheilung wird die folgende Uebersicht gewähren.

I. Allgemeiner Theil.

A. Ausführung der Analyse.
1. Operationen.
2. Reagentien.
3. Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.
4. Gewichtsbestimmung der Körper in einfachen Verbindungen.
5. Trennung der Körper.
6. Organische Elementaranalyse.

B. Berechnung der Analyse.

II. Specieller Theil.

1. Analyse der natürlichen Gewässer, insbesondere der Mineralwasser.
2. Analyse solcher Mineralien und technischen Producte, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.
3. Analyse der Pflanzenaschen.
4. Analyse der Bodenarten.
5. Analyse der Düngerarten.
6. Analyse der atmosphärischen Luft.

III. Uebungsaufgaben.

Anhang.
1. Analytische Belege.
2. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

ERSTE ABTHEILUNG.

ALLGEMEINER THEIL.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die meisten der bei quantitativen chemischen Analysen vorkommenden Operationen sind ihrem Begriff und ihrer Aufgabe nach bereits in dem ersten Abschnitte des propädeutischen Theiles meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse abgehandelt worden; wir haben daher hier nur die der quantitativen Analyse eigenthümlichen in Betracht zu ziehen, wobei uns zugleich Gelegenheit gegeben sein wird, auf das aufmerksam zu machen, was, in Erwägung des besonderen Zwecks, bei der Ausführung der allgemeinen chemischen Operationen berücksichtigt werden muss. — Operationen, welche nur bei gewissen besonderen Bestimmungs- oder Scheidungsmethoden vorkommen, werden nicht hier, sondern unten an den betreffenden Stellen besprochen.

§. 2.

I. Die Quantitätsbestimmung.

Die Quantitätsbestimmung der Körper geschieht bei der chemischen Analyse in der Regel durch Wägen, bei Gasen und Flüssigkeiten in vielen Fällen durch Messen. Die Richtigkeit der Resultate ist von der Genauigkeit des Wägens und Messens sowohl des zur Untersuchung verwendeten Körpers, als auch der erhaltenen Educte oder Producte oder der bei Maassanalysen gebrauchten wirkenden Flüssigkeiten geradezu abhängig; es muss daher beiden Operationen von Seiten des Analytikers die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes mag es entschuldigen, wenn wir demselben etwas mehr Raum gestatten, als es vielleicht die Consequenz erheischt.

§. 3.

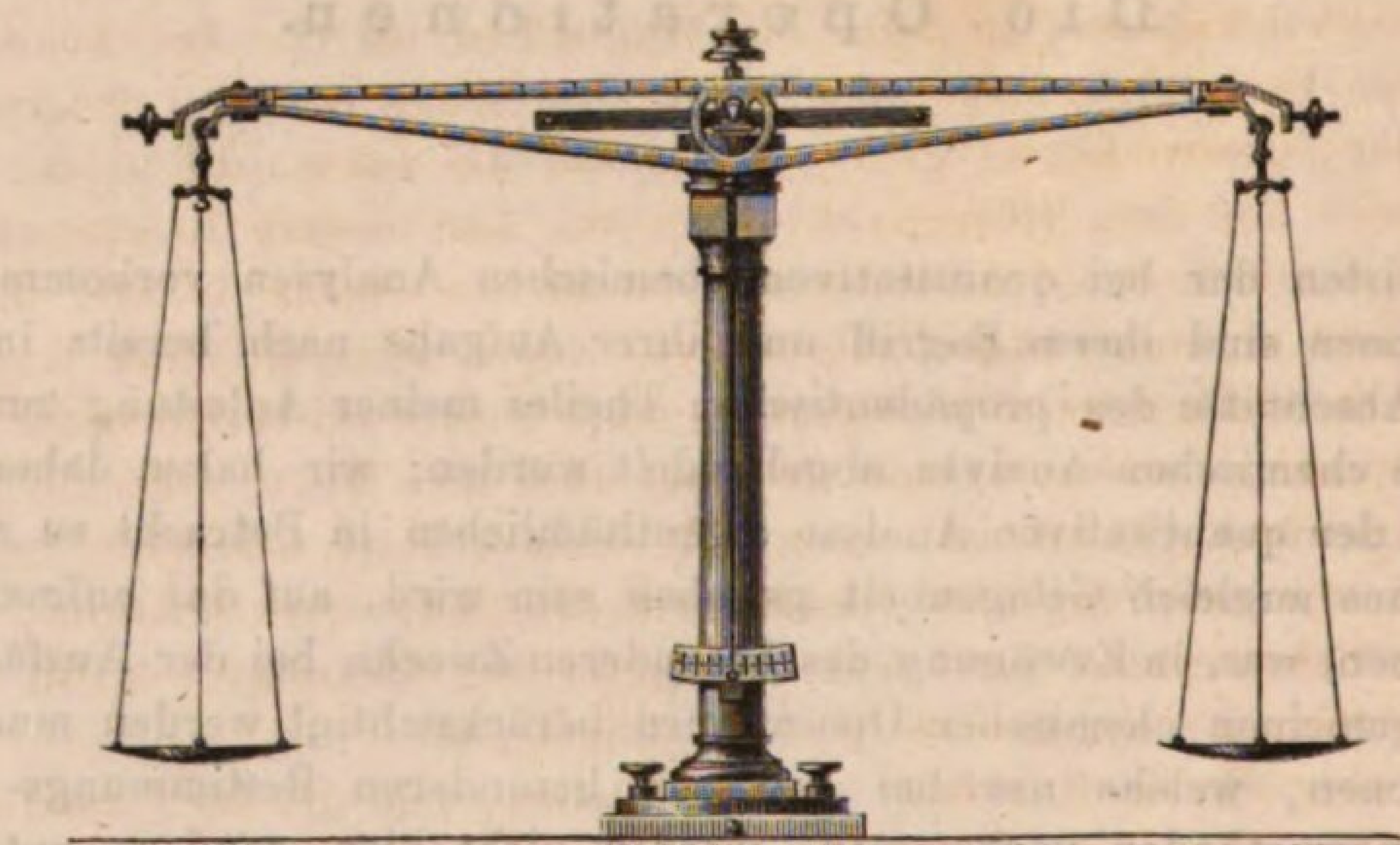
1. Die Gewichtsbestimmung.

Die genaue Ausführung dieser Operation wird durch den Besitz einer guten Wage und richtiger Gewichte bedingt. Bevor wir daher das bei dem Wägen selbst zu Bemerkende in Betracht ziehen, müssen wir vor Allem die Apparate dazu näher ins Auge fassen.

a. Die Wage.

Eine Wage, wie sie der Chemiker zu analytischen Zwecken bedarf, und zwar eine von sehr empfehlenswerther Construction, stellt Fig. 1 dar.

Fig. 1.



— Wenngleich die Theorie der Wage in das Gebiet der Physik und daher eine ausführliche Auseinandersetzung derselben nicht hierher gehört, so dürfte doch eine Hervorhebung dessen, was man vor Allem im Gedächtnisse haben muss, sowohl wenn man eine Wage auf ihre Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken prüfen, als auch wenn man beim Wägen sich vor Fehlern sicher stellen will, nicht am unrechten Orte sein. Die Erfahrung spricht dafür, dass nicht alle jungen Chemiker davon die nöthige völlig klare Anschauung haben.

Die Brauchbarkeit und Güte einer Wage ist von zwei Punkten abhängig, nämlich erstens von ihrer Richtigkeit und zweitens von ihrer Empfindlichkeit.

§. 4.

Die Richtigkeit einer Wage ist durch folgende Umstände bedingt:

α. Die Drehungsaxe der Wage muss über ihrem Schwer-

punkte liegen. — Dieser Umstand bedingt weniger die Richtigkeit einer Wage, als vielmehr die Thatsache, dass man mit einer Wage überhaupt wägen kann. Denn fiele der Schwerpunkt der Wage in die Drehungsaxe, wäre also die Schwere des ganzen Systems gleichförmig um dieselbe vertheilt, so würde ja die Wage bei gleicher Belastung beider Schalen in jeder Stellung verharren, die sie bekäme; es wäre ja alsdann kein Grund vorhanden, warum der Wagbalken horizontale Lage annehmen sollte, die Wage würde nicht schwingen, das Wägen wäre somit unmöglich. — Fiele aber der Schwerpunkt gar über die Drehungsaxe, so wäre es kaum möglich, den Wagbalken horizontal zu stellen, das heisst, er würde in dieser Lage nur so lange beharren, als sich der Schwerpunkt ganz senkrecht über der Axe befände. Jede Belastung auf der einen Seite, jeder Hauch oder Anstoss, der dieses Balanciren störte, würde zur Folge haben, dass der Wagbalken auf die eine Seite fiele, ohne in seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren. — Fällt aber der Schwerpunkt unter die Drehungsaxe, so muss der Wagbalken bei gleicher Belastung der Schalen horizontale Lage annehmen. Die Wage stellt ja alsdann ein Pendel dar, dessen Länge gleich der Länge der Linie ist, welche den Schwerpunkt mit dem Stützpunkt verbindet, und dessen Richtungslinie mit dem Wagbalken in jeder Stellung desselben rechte Winkel bildet. Wie nun eine an einem Faden aufgehängte Kugel, wenn sie einen Anstoss erhält, nach vollendeten Schwingungen stets wieder senkrecht unter den Aufhängepunkt zu stehen kommt, so muss auch eine Wage, welche einmal ins Gleichgewicht gesetzt ist, wenn sie einen Anstoss bekommt, immer wieder in die ursprüngliche Gleichgewichtsstellung zurückkehren, das heisst, ihr Schwerpunkt muss senkrecht unter den Stützpunkt fallen, ihr Balken folglich die wagerechte Stellung einnehmen.

Um aber die Kraft richtig zu beurtheilen, mit der dies geschieht, darf man nicht vergessen, dass die Wage kein einfaches, sondern ein zusammengesetztes Pendel ist, d. h. ein solches, bei dem sich nicht ein, sondern viele materielle Punkte um den Drehpunkt bewegen. Die träge zu bewegende Masse ist also gleich der Summe derselben, die bewegende Kraft aber gleich der Differenz, um welche die unter der Drehungsaxe liegenden mehr betragen, als die darüber befindlichen.

β. Die Aufhängepunkte der Wagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen; denn fallen sie über dieselbe, so wird bei zunehmender Belastung der Schalen der Schwerpunkt des ganzen Systems, welcher ursprünglich unter der Drehungsaxe liegt, mehr und mehr in die Höhe rücken, er wird sich dem Stützpunkte fortwährend nähern; denn das Gewicht, welches auf die Schalen drückt, vereinigt sich ja in den relativ hochgelegenen Aufhängepunkten derselben. Bei einem gewissen Maass der Belastung wird sonach die Wage plötzlich zu schwingen aufhören, nämlich dann, wenn der Schwerpunkt bis in den Stützpunkt hinaufgerückt ist; bei noch grösserer Belastung wird der Schwerpunkt über den Stützpunkt fallen, die Wage wird überschnappen. —

Sind hingegen die Aufhängepunkte der Schalen tiefer gelegen als der Stützpunkt, so wird der Schwerpunkt des Systems bei zunehmender Belastung der Schalen fortwährend tiefer rücken, die Pendellinie wird somit verlängert; es wird grössere Kraft erfordert, das längere Pendel nunmehr zu gleichem Ausschlag zu bringen, die Wage wird bei wachsender Belastung mehr und mehr unempfindlich und träge. — Liegen aber alle drei Schneiden in einer Ebene, so hat zunehmende Belastung zwar eine fortwährende Näherung des Schwerpunktes zum Stützpunkt zur Folge, niemals aber kann er ihn ganz erreichen, niemals wird die Wage ganz zu schwingen aufhören, ebensowenig wird ihre Empfindlichkeit abnehmen, sie wird im Gegentheile — theoretisch betrachtet — gesteigert, eine Steigerung, welche jedoch durch andere Umstände (vergl. §. 5) compensirt wird. —

γ. Der Wagbalken muss eine solche Festigkeit und Starrheit haben, dass er bei dem Maximum des Gewichts, womit die Wage hinsichtlich ihrer ganzen Construction überhaupt belastet werden darf, durchaus keine merkliche Biegung erleidet, — denn biegt sich der Balken, so kommen die Endschneiden ja tiefer zu liegen als die Mittelschneide, die Wage wird also bei zunehmender Belastung fortwährend träger werden, wie wir soeben gesehen haben. Durch zweckmässige Construction des Balkens muss diesem Uebelstande daher vorgebeugt sein. Die geeignetste Form desselben ist die eines gleichschenkligen stumpfwinkligen Dreiecks, oder einer Raute.

δ. Die Arme der Wage müssen gleichlang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen gleichweit vom mittleren Stützpunkte entfernt sein, — denn ist die Entfernung eine ungleiche, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine an einem längeren Hebelarm, folglich wird die Wage alsdann nicht einstehen, sondern nach der Seite des längeren Arms ausschlagen.

§. 5.

Die Empfindlichkeit einer Wage hängt vorzüglich von drei Umständen ab.

α. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, — was sowohl durch die Form beider, als auch durch das Material, aus dem sie gemacht sind, bedingt ist. Die Schneiden müssen von gutem Stahl, die Pfannen können aus demselben gearbeitet sein; besser ist es aber, wenn wenigstens die mittlere Schneide auf Achatunterlagen, und zwar völlig ebenen, liegt. Um es sich klar zu machen, warum auch die Endschneiden so wenig wie möglich Reibung haben dürfen, braucht man sich nur zu erinnern, was vorgehen würde, wenn die Schalen an starren Stäben in unbeweglichen Punkten befestigt wären. Eine Wage könnte dann unmöglich empfindlich sein; denn legte man auf die eine Seite ein Gewicht, so würde dies zwar Veranlassung

sein, dass sich die belastete Schale senkte, dass man also einen Ausschlag erhielte; diese Veranlassung würde aber alsobald dadurch compensirt werden, dass sich die belastete Schale, da sie mit dem Balken fortwährend einen rechten Winkel zu machen gezwungen ist, nach innen, die entgegengesetzte aber nach aussen richtete, wodurch begreiflicherweise die Wage in der Art ungleicharmig würde, dass das aufgelegte Gewicht am kürzeren Arm wirkte. — Je grösser nun die Reibung an den Endschneiden ist, um so mehr nähert sich die Wage dem beschriebenen Zustande, um so unempfindlicher muss sie folglich werden.

β. Der Schwerpunkt der Wage muss dem Stützpunkte hinlänglich nahe liegen. — Je näher er demselben liegt, um so kürzer wird ja das Pendel. Wie nun eine an einem kleinen Faden aufgehängte Kugel durch gleichen Anstoss in einem weit grösseren Winkel von ihrer senkrechten Lage entfernt wird, als eine an einem langen Faden befindliche, so muss ja auch eine Wage durch ein gleiches Uebergewicht auf einer Seite um so mehr aus ihrer Gleichgewichtsstellung entfernt werden, je kürzer die Linie, an der das Pendel schwingt, oder, was dasselbe in anderem Ausdrucke ist, je kleiner der Hebelarm, an dem die, durch ein Uebergewicht auf einer Seite zu überwindende, die Wage zur Gleichgewichtsstellung treibende, bei richtiger Lage der drei Schneiden an und für sich unveränderliche Kraft (vergl. §. 4, *α*) wirkt. — Wir haben nun oben gesehen, dass bei einer Wage, deren mittlerer Stützpunkt mit den Aufhängepunkten der Schalen in einer Ebene liegt, durch Belastung der Schalen der Schwerpunkt fortwährend hinaufrückt; eine gute Wage wird also durch Belastung einerseits empfindlicher, andererseits durch Zunahme der zu bewegenden Masse und vermehrte Reibung ungefähr in demselben Grade minder empfindlich, d. h. ihre Empfindlichkeit wechselt nicht wesentlich mit der Belastung. — Je näher der Schwerpunkt der Drehungsaxe liegt, um so langsamer schwingt die Wage. Man darf daher in der Regulirung des Schwerpunktes nicht zu weit gehen, denn nähert man ihn dem Stützpunkte allzusehr, so kommt man mit dem Wägen kaum zu Ende.

γ. Der Wagbalken muss möglichst leicht sein. — In wiefern dies auf die Empfindlichkeit der Wage influirt, geht aus den eben angestellten Betrachtungen hervor. Wir haben gesehen, dass eine Wage bei zunehmender Belastung einerseits empfindlicher werden muss, wenn ihre Empfindlichkeit im Ganzen nicht abnehmen soll, und dass dieses dadurch geschieht, dass sich der Schwerpunkt mit zunehmender Belastung dem Stützpunkte fortwährend nähert. Je grösser nun das Gewicht des Wagbalkens an und für sich, um so weniger wird eine auf beide Schalen aufgelegte gleiche Belastung den Schwerpunkt des ganzen Systems ändern, um so langsamer wird sich der Schwerpunkt dem Stützpunkte nähern, um so weniger die vermehrte Reibung compensirt werden, um so unempfindlicher die Wage sein. — Weiter kommt dabei in Betracht, dass bei gleicher bewegender Kraft eine geringere Masse leichter bewegt wird als eine grössere (§. 4, *α*).

§. 6.

Nach diesen Vorausschickungen können wir nun ohne Weiteres zur Prüfung einer Wage hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken übergehen, nachdem wir zuvor auf folgende der Erfahrung entnommene und durch den blossen Augenschein wahrzunehmende Umstände aufmerksam gemacht haben.

1) Für bei weitem die meisten Zwecke genügt eine Wage, welche mit 70 bis 80 Grammen auf jeder Schale belastet werden kann.
2) Die Wage muss zum Schutz gegen Staub mit einem Glaskasten umgeben sein. Man sehe darauf, dass derselbe nicht zu klein, namentlich seine Seitenwände nicht zu nahe an den Schalen sind. Es ist nothwendig, dass man nach dem Auflegen der Gewichte das Glasgehäuse mit Leichtigkeit schliessen und somit bei Abhaltung allen Luftzuges wägen kann; es muss daher entweder der vordere Theil aus einem feststehenden Mittelstück und zwei seitlichen Thürchen bestehen, oder es müssen, sofern die Vorderseite ein Ganzes und zum Aufschieben eingerichtet ist, die Seitenwände des Kastens mit Thürchen versehen sein.
3) Es ist unerlässlich, dass die Wage eine gute Arretirung habe, das heisst, dass sie, während des Auflegens der Gewichte, in unbeweglichen Zustand versetzt werden kann. Die gewöhnlichste Art der Arretirung ist die, dass der Wagbalken gehoben und somit die Mittelschneide von der Pfanne genommen wird, während die Schalen in der Schwebe bleiben; — ältere Einrichtungen setzen die Schalen auf, ohne die Mittelschneide von der Pfanne zu entfernen*). Sehr zweckmässig ist es, wenn die Arretirungen bei völligem Verschluss des Glaskastens, also von aussen, geleitet werden können.
4) Es ist nothwendig, dass die Wage einen Index habe, welcher ihre Schwankungen an einem Gradbogen anzeigt, und angenehmer, wenn dieser sich unten, als wenn er sich zur Seite befindet.

*) Eine meiner Wagen (von dem verstorbenen ausgezeichneten Mechanikus Hoss in Giessen) hat die sehr zu empfehlende Einrichtung, dass durch eine Arretirung der Balken gehoben wird, während durch eine zweite selbstständige, von der Seite zu regulirende, die Schalen von unten gestützt werden können. Die auf- und abgehenden Stützen sind oben mit gekreuzten Seidenbändern versehen und bewegen sich so stät, dass bei vorsichtiger Aufhebung der Arretirung die Schalen nicht schwanken. — Diese Einrichtung bietet erstens beim Auflegen des zu Wägenden und der Gewichte grosse Annehmlichkeit, gewährt den Vortheil, dass alles Schwanken der Schalen sogleich aufgehoben werden kann, und die Bequemlichkeit, dass man bei wiederholten Wägungen eines und desselben Körpers die Gewichte auf der Wagschale lassen kann, ohne der Wage zu schaden. — Man trifft sie jetzt bei fast allen ganz feinen Wagen. Arretirungen, welche den Balken und die Schalen in einem Acte (durch eine Drehung) feststellen, scheinen mir weniger praktisch, indem ein Arretiren der Schalen bei jedem Zulegen eines kleinen Gewichtes ganz zwecklos ist, und durch diese Einrichtung die Raschheit des Wägens jedenfalls beeinträchtigt wird.

5) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einem Pendel oder einer Wasserwage versehen ist, damit die drei Schneiden in eine Horizontalebene gelegt werden können, und zweckmässig, wenn der Kasten zu diesem Behuf auf drei Schrauben ruht.
6) Es ist sehr bequem und zeitersparend, wenn der Wagbalken eine Decimaltheilung hat, so dass mit Centigrammhäkchen Milligramme und deren Bruchtheile gewogen werden können. — Die neueren Wagen haben meist die empfehlenswerthe Einrichtung, dass die Häkchen mittelst eines in der Seitenwandung verschiebbaren Armes bei völligem Verschluss des Glasgehäuses versetzt werden können.
7) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einer Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes, ferner mit zwei anderen zur Herstellung der Gleicharmigkeit, und endlich mit solchen versehen ist, durch welche das etwa gestörte Gleichgewicht der Schalen sogleich wieder in Ordnung gebracht werden kann.

§. 7.

Die Richtigkeit und Empfindlichkeit einer Wage erforscht man durch folgende Versuche:

1) Man bringt die Wage, falls die Schalen nicht völlig gleich sind, entweder mittelst der dazu angebrachten Schrauben, durch Stanniolstreifchen oder dergleichen ganz genau ins Gleichgewicht und beschwert alsdann eine Schale mit einem Milligramm. Soll die Wage brauchbar sein, so muss sie einen deutlichen, ja beträchtlichen Ausschlag geben. Gute chemische Wagen zeigen noch $^1/_{10}$ Milligramm an.
2) Man beschwere die Wage auf beiden Seiten mit dem Maximum der Gewichte, welche sie nach ihrer ganzen Construction zu tragen bestimmt ist, mache die Schalen völlig gleich und lege alsdann auf die eine 1 Milligramm. Der zu erhaltende Ausschlag muss dem in 1 erhaltenen etwa gleich sein. (Bei den meisten Wagen ist er etwas kleiner.) Dass bei diesem Versuche die Wage langsamer schwingt als bei dem ersten, ergibt sich aus dem in §. 5, *β*. Gesagten.
3) Man bringe die Wage (wenn nöthig) durch eine während des ganzen Versuchs unverrückt bleibende Tara in völliges Gleichgewicht, lege alsdann auf jede der beiden Schalen ein gleichnamiges Gewicht, z. B. 50 Gramm, und bringe die Wage nöthigenfalls durch zugelegte kleine Gewichte völlig ins Gleichgewicht. Alsdann vertausche man die Gewichte, so dass dasjenige, welches zuvor auf der linken Schale lag, nunmehr auf die rechte kommt und umgekehrt, und beobachte, ob sich ein Ausschlag zeigt. Eine völlig gleicharmige Wage darf keinen zeigen.
4) Man bringe die Wage völlig ins Gleichgewicht, arretire sie alsdann, lasse wieder schwingen bis zum Einstehen und wiederhole dies öfter. Eine gute Wage wird natürlich immer wieder völliges Gleichgewicht

zeigen. Eine solche, deren Endschneiden dem darauf ruhenden Haken zu viel Spielraum gewähren, so dass er seine Lage ein wenig ändern kann, zeigt merkliche Differenzen. Dieser Fehler ist nur bei manchen Constructionen möglich.

Von diesen Proben muss eine brauchbare Wage die erste, zweite und letzte bestehen, eine geringe Ungleicharmigkeit hingegen schadet wenig, da sich die Fehler, welche daraus hervorgehen können, durch die Art des Wägens völlig beseitigen lassen.

Da die Empfindlichkeit einer Wage sehr rasch abnimmt, wenn die Stahlschneiden durch Oxydation anlaufen, so sollten feine Wagen nie im Laboratorium, sondern immer in einem besonderen Zimmer aufgestellt werden. — Ausserdem ist es zweckmässig, ein mit geglühter Pottasche halb gefülltes Gefäss in den Kasten der Wage zu stellen, um die Luft in demselben trocken zu erhalten. Dass die Pottasche, sobald sie feucht geworden ist, wieder ausgeglüht werden muss, versteht sich von selbst.

§. 8.

b. Die Gewichte.

Es ist an und für sich völlig gleichgültig, welche Einheit den anzuwendenden Gewichten zu Grunde liegt. Die grosse Bequemlichkeit jedoch, welche das Grammgewicht beim Aufschreiben, so wie bei den Rechnungen mit Bruchtheilen gewährt, hat veranlasst, dass sich die meisten Chemiker keines anderen als des erwähnten bedienen.

Ob das Gramm, seine Multipla und Bruchtheile in der That einem normalen Grammgewichte völlig gleichkommen oder nicht, ist für den wissenschaftlichen Gebrauch in der Regel gleichgültig*), — absolut nothwendig aber ist es, dass die Gewichte unter sich genau übereinstimmen, das heisst, dass 1 Milligramm wirklich genau der tausendste, ein Centigramm genau der hundertste Theil, das Fünfgrammstück genau das Fünffache etc. des Grammstückes ist.

Ehe ich von der Prüfung der Gewichte auf ihre Richtigkeit in diesem Sinne spreche, mache ich noch auf folgende Punkte aufmerksam:

1) Gewichte, welche von 50 Gramm herab bis auf 1 Milligramm gehen, sind für bei weitem die meisten Zwecke völlig ausreichend.
2) Es ist nothwendig, dass die Gewichte in einem gut schliessenden Etui aufbewahrt werden, und zweckmässig, wenn auch von den kleinen Gewichten jedes ein abgesondertes Fach hat.
3) In Bezug auf die Form der Gewichte bemerke ich, dass man den

*) Wünschenswerth wäre es übrigens doch, wenn die Mechaniker, welche sich mit Anfertigung zu chemischem Gebrauche bestimmter Grammgewichte beschäftigen, bemüht wären, in den Besitz normaler Grammgewichte zu kommen. Es ist denn doch in vielen Fällen störend, wenn die gleichnamigen Gewichte aus verschiedenen mechanischen Werkstätten ganz erheblich differiren, wie ich dies oft gefunden habe.

grösseren zweckmässig die Gestalt eines kurzen, umgekehrten, abgeschnittenen Kegels gibt und dieselben oben mit einer Handhabe versieht, — die kleinen seien viereckige, an einer Ecke aufgebogene Blechstückchen. Zweckmässig ist es, wenn das Blech, aus dem sie gefertigt sind, nicht zu dünn, und die Gefache, in denen sie liegen, nicht zu klein sind, denn im anderen Falle bekommen sie, meist schon nach kurzem Gebrauche, ein zerknittertes und unkenntliches Aussehen. Jedes Gewicht (die Milligramme ausgenommen) muss deutlich bezeichnet sein.

4) In Bezug auf das Material bemerke ich, dass, wenn sich auch Bergkrystall zur Darstellung von Normalgewichten am besten eignen mag, er doch zur Anfertigung der zum Gebrauch bei chemischen Arbeiten bestimmten Gewichte der Kostspieligkeit und der unbequemen Form der Stücke halber minder passend erscheint. — Gewichte von Platin würden, wenn sie nicht zu theuer wären, ihrer Unveränderlichkeit halber sicher allgemein im Gebrauch sein; in der Regel begnügt man sich damit, die Gewichte von 1 oder 0,5 Gramm herab von Platinblech, die anderen von Messing zu machen. — Solche Gewichte müssen gegen saure etc. Dämpfe sorgfältig geschützt werden, wenn sie richtig bleiben sollen, auch dürfen sie nie mit den Fingern, sondern sie müssen stets mit einer feinen Pincette angefasst werden; unhaltbar aber ist die Meinung, dass Gewichte, welche schwach angelaufen sind (es lässt sich dies auf die Dauer kaum vermeiden), unbrauchbar seien. Ich habe viele derartige Gewichte nachgewogen und dieselben unter einander noch in derselben Uebereinstimmung gefunden wie vorher. Der Ueberzug, der das Angelaufensein bedingt, ist so unendlich dünn, dass die dadurch verursachte Gewichtsdifferenz selbst auf sehr feinen Wagen noch nicht merklich ist. — Sehr zweckmässig ist es, die Messinggewichte vor dem letzten Justiren galvanisch zu vergolden.

Die Prüfung der Gewichte auf ihre Uebereinstimmung unter einander wird gar häufig in falscher Weise vorgenommen. Nur folgendermaassen erlangt man das gewünschte Resultat:

Man legt auf die eine Schale einer fein ziehenden Wage 1 Grm. und bringt die Wage durch Auflegen einer beliebigen Tara (Messingblech, zuletzt Stanniol, — nicht Papier, was Feuchtigkeit anzieht) völlig ins Gleichgewicht, alsdann nimmt man das Gramm weg, vertauscht es zuerst mit den anderen Grammstücken, dann mit derselben Gewichtsgrösse in kleinen Gewichten, und beobachtet jedesmal, ob die Wage einen Ausschlag gibt und welchen. In gleicher Weise vergleicht man sodann, ob das Zweigrammstück so viel wiegt als zwei einzelne Gramme, das Fünfgrammstück so viel als die drei einzelnen Gramme und das Zweigrammstück, das Zehngrammstück so viel als 10 Gramme in kleinem Gewicht u. s. w. — Soll das Gewicht brauchbar sein, so dürfen sich bei den kleineren Gewichten auf einer $^1/_{10}$ Milligramm ausschlagenden Wage gar keine Dif-

ferenzen zeigen; bei Vergleichung der grösseren Gewichte mit allen kleineren mögen Differenzen von $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Milligramm eher übersehen werden. Stellt man seine Anforderungen höher, so muss man sich die Mühe nehmen, die Gewichte selbst zu justiren; denn die aus den Werkstätten selbst sehr renommirter Mechaniker hervorgehenden Gewichte werden alsdann selten die Probe bestehen. — Ich mache darauf aufmerksam, dass man die Prüfung der Gewichte niemals unterlassen darf, wenn sie auch aus einer berühmten Werkstätte hervorgegangen sind. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass man auch unter solchen oft ziemlich ungenaue, ja völlig unbrauchbare findet. — Beim Ankauf wahrhaft guter Gewichte lasse man sich durch den Preis, wenn er auch hoch ist, nicht zurückschrecken, denn gute Gewichte sind viel, ungenaue nichts werth.

§. 9.

c. Das Wägen.

Es wird unten von den besonderen Methoden gesprochen werden, welche beim Abwägen verschiedenartiger Substanzen zu befolgen sind; hier handeln wir nur von dem Wägen als solchem.

Man kann zwei verschiedene Methoden anwenden, um das Gewicht eines Körpers zu bestimmen; die eine könnte man directe Wägung nennen, die andere heist Wägung durch Substitution.

Bei der directen Wägung kommt die Substanz auf die eine Wagschale zu liegen, das Gewicht auf die andere; es ist dabei mancherlei zu beobachten.

Wenn eine Wage ganz gleicharmig und die Schalen völlig gleich sind, so ist es gleichgültig, auf welche Seite man bei verschiedenen, zu einem Versuch gehörigen Wägungen die Substanz legt. Man kann sie jetzt auf der rechten, dann auf der linken Seite wägen ohne Nachtheil. Ist aber eine oder die andere der angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, so muss die Substanz immer auf dieselbe Schale gelegt werden, wenn man richtig wägen will.

Setzen wir den Fall, wir wollten 1 Gramm einer Substanz abwägen und dieselbe dann in zwei gleiche Theile theilen. Unsere Wage aber sei zwar im Gleichgewicht, aber ungleicharmig, so zwar, dass der linke Schenkel 99 Millimeter, der rechte 100 Millimeter lang sei. Wir legen zuerst auf die linke Schale ein Grammgewicht und bringen dann auf die rechte Schale Substanz bis zum Gleichgewicht.

Nach dem Satze: „am Hebel sind die Massen im Gleichgewicht, wenn die Producte derselben in ihre Entfernungen vom Unterstützungspunkte gleich sind,“ haben wir demnach auf der rechten Schale 0,99 Gramm Substanz, denn $99 . 1,00 = 100 . 0,99$.

Wenn wir nun, um die Hälfte abzuwägen, auf die linke Schale 0,5 Grm. legen und von der auf der rechten befindlichen Substanz bis zum Gleichgewicht wegnehmen, so bleiben darauf 0,495, und ebensoviel

haben wir weggenommen, das heisst mit anderen Worten, wir haben unseren Zweck in Bezug auf relative Gewichtsgrössen vollkommen erreicht, und dass es auf absolute bei wissenschaftlichen Arbeiten in der Regel nicht ankommt, haben wir bereits oben erwähnt. — Legten wir aber, um die Hälfte abzuwägen, auf die rechte Schale 0,5 Grm. und brächten von den 0,99 Grm. der abgewogenen Substanz auf die linke bis zum Gleichgewicht, so hätten wir darauf 0,505 Grm.; denn

$$100 . 0,500 = 99 . 0,505.$$

Wir hätten also 0,505 — 0,495, d, i, 0,010 Grm. falsch gewogen.

Wenn eine Wage gleicharmig, aber nicht genau im Gleichgewicht ist, so kann auf derselben nur dann eine Substanz richtig abgewogen werden, wenn man dieselbe in einem Gefässe wägt (siehe §. 10. 5). Dass man hierbei die Gewichte immer auf dieselbe Schale legen müsse, und dass die Differenz der Schalen sich während einer Versuchsreihe nicht ändern dürfe, liegt auf der Hand.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei Regeln:

1) Man gewöhne sich daran, die Substanz beim Wägen immer auf dieselbe Schale, und zwar am bequemsten auf die linke, zu legen.
2) Es ist, wenn man eine Wage zum alleinigen Gebrauch hat und demnach sicher sein kann, dass sich während der Dauer einer Analyse in keiner Weise etwas daran ändert, nicht nothwendig, sie am Anfang genau ins Gleichgewicht zu bringen; während dies ohne Widerrede geschehen muss, wenn in Bezug auf den Gleichgewichtszustand der Wage dadurch, dass Viele daran wägen, eine Veränderung vorgehen kann.

Nicht allein relativ, sondern auch absolut genaue Wägungen erhält man durch die **Substitutionswägung**. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob die Wage ganz gleicharmig ist oder nicht, ebenso ob die Schalen gleich oder ungleich schwer sind.

Um sie auszuführen, bringt man das Abzuwägende, sagen wir einen Platintiegel, auf die eine Schale, auf die andere eine beliebige Tara bis zum völligen Gleichgewicht, alsdann nimmt man den Tiegel weg und legt an seine Stelle Gewichte bis zum Gleichgewicht. Man ersieht auf den ersten Blick, dass die aufgelegten Gewichte jedenfalls das wirkliche Gewicht des Tiegels mit absoluter Schärfe angeben. Bei Wägungen, die eine möglichst grosse Genauigkeit erfordern, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen, bedient man sich immer dieser Methode. Ihre Ausführung kann man abkürzen, wenn man sich eine ihrem Wirkungswerthe auf der einen, sagen wir der rechten, Schale nach genau bekannte Tara für die linke hält, welche schwerer ist als die abzuwägende Substanz. Man ersieht leicht, dass man durch Abziehen der zu letzterer bis zum Gleichgewicht zu legenden Gewichte von dem bekannten Gewicht der Tara die absolute Gewichtsgrösse der Substanz und zwar durch **eine** Wägung erfährt. Denken wir uns z. B. die linke Schale mit einer solchen Tara belastet, welche völliges Gleichgewicht herstellt, wenn auf die rechte

50 Grm. gelegt werden. Wir bringen auf diese einen Platintiegel und legen Gewichte zu bis zum Gleichgewicht, beispielsweise 10 Grm. — Tiegel und Gewichte sind also dann genau gleich 50 Grm. und der Tiegel wiegt 50 — 10, d. i. 40 Grm.

§. 10.

Als wohl zu beachtende Regeln beim Wägen erwähne ich folgende:

1) Wenn man bei dem Auflegen der Gewichte das Ziel schnell und sicher erreichen will, muss man dabei nicht bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht probiren, sondern streng systematisch verfahren, so dass man das zu findende Gewicht in immer engeren Grenzen kennen lernt, bis man es zuletzt genau hat. Ein Tiegel wiegt z. B. 6,627 Grm. Wir legen auf die andere Schale 10 Grm. Es ist zu viel, die nachfolgende Grösse 5 Grm. ist zu wenig, jetzt 7 Grm. zu viel, dann 6 Grm. zu wenig, 6,5 zu wenig, 6,7 zu viel, 6,6 zu wenig, 6,65 zu viel, 6,62 zu wenig, 6,63 zu viel, 6,625 zu wenig, 6,627 recht. Ich habe, um das Princip klar zu machen, einen möglichst complicirten Fall gewählt; ich kann aber bestimmt versichern, dass man durch diese Art des Gewichtauflegens im Durchschnitt in der halben Zeit wägt, als wenn man ohne Regel probirt. Zu einer Wägung bis auf $^1/_{10}$ Milligramm genau braucht man nach diesem Verfahren auf einer nicht allzu langsam schwingenden Wage bei einiger Uebung nie länger als ein paar Minuten.

2) Es ist bei gleicher Geuauigkeit überaus viel bequemer und fördernder, die Milligramme und deren Bruchtheile durch ein an oder zwischen den Theilstrichen des Wagbalkens aufzuhängendes Centigrammhäkchen, als durch unmittelbares Auflegen von Milligrammgewichtchen zu bestimmen.

3) Beim Aufschreiben der Gewichte kann man nicht vorsichtig genug sein. Zweckmässig ist es, die Aufschreibung zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorzunehmen und sie sodann beim Abnehmen der Gewichte von der Wage und Einlegen ins Kästchen zu controliren. — Beim Aufschreiben gewöhne man sich von vorn herein daran, die Zahlen so zu setzen, dass die untere von der oberen abgezogen wird, nicht umgekehrt. Also z. B. Tiegel + Substanz in die obere, Tiegel leer in die untere Linie.

4) An der Wage darf nie irgend eine Veränderung (Darauflegen des zu Wägenden, Auflegen oder Wegnehmen von Gewichten) vorgenommen werden, wenn sie nicht arretirt ist; im anderen Falle würde sie in kurzer Zeit verdorben sein.

5) Eine Substanz darf nie, es müsste denn ein Stückchen Metall oder dergleichen sein, unmittelbar auf die Wage gelegt werden, sondern alles Abwägen geschieht in passenden Gefässen von Platin, Silber, Glas, Porzellan etc., nie auf Papier oder einer Karte, da diese durch Anziehen von Feuchtigkeit ihr Gewicht fortwährend verändern. —

Die gewöhnlichste Methode des Abwägens besteht darin, dass man zuerst den Tiegel, überhaupt das Gefäss, wägt, dann die Substanz in denselben bringt, wieder wägt, und das erste Gewicht von dem letzten abzieht. In manchen Fällen, namentlich wenn man mehrere Portionen von einer und derselben Substanz abzuwägen hat, bestimmt man zuerst das Gewicht des Gefässes sammt der Substanz, schüttet dann von derselben eine gewisse Portion heraus, wägt wieder und findet so das Gewicht des Herausgeschütteten als Gewichtsabnahme.

6) Substanzen, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen immer in verschlossenen Gefässen (in einem bedeckten Tiegel, zwischen zwei Uhrgläsern, in einem verstopften Glasröhrchen) abgewogen werden. Flüssigkeiten wägt man in mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen.

7) Ein Gefäss darf niemals gewogen werden, wenn es noch warm ist, weil es in dem Falle immer und zwar aus zwei Gründen zu leicht wiegt. Einmal nämlich verdichtet jeder Körper auf seiner Oberfläche eine gewisse Portion Luft und Feuchtigkeit, deren Menge abhängig ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande der Luft, wie auch von der Temperatur des Körpers selbst. Hat man nun einen Tiegel am Anfang kalt gewogen, wägt ihn später mit Substanz warm und rechnet die Differenz als Gewicht der Substanz, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abzieht. — Die zweite Ursache ist die, dass von einem warmen Körper fortwährend die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, der die Wagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt als sie wirklich ist.

8) Wenn man bedenkt, dass, sofern man an die beiden Endschneiden einer Wage an dünnen gleichschweren Drähten an die eine 10 Gramm Platin, an die andere 10 Gramm Glas hängt (so dass also Gleichgewicht stattfindet) und jetzt den Platin- und Glaskörper in Wasser ganz einsenkt, alsdann das Gleichgewicht nicht bleiben kann, weil jetzt nur die Differenz der 10 Gramm und des verdrängten Wassers (welches beim Glas weit mehr beträgt als beim Platin) als Gewicht wirkt, so muss man einsehen, dass alle Wägungen, welche wir in der Luft vornehmen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind, sofern die Volumina des Gewogenen und der Gewichtsstücke nicht gleich sind. Dieser Fehler ist aber wegen des im Verhältniss zu festen Körpern geringen specifischen Gewichts der Luft so unbedeutend, dass er bei allen gewöhnlichen analytischen Versuchen vernachlässigt werden kann; bei absolut genauen hingegen bringt man die Volumina der Körper mit in Rechnung, addirt das Gewicht der entsprechenden Lufträume zu der Grösse des Gewichts und des Gewogenen und reducirt so die Gewichte auf den leeren Raum.

§. 11.

2. Die Volumbestimmung.

Gemessen werden bei analytisch-chemischen Arbeiten in der Regel nur Gase und Flüssigkeiten. Das Messen der ersteren ist durch Bunsen, durch Regnault und Reiset, wie auch durch Frankland und Ward so sehr vervollkommnet worden, dass seine Genauigkeit die des Wägens erreicht. So genaue Messungen erfordern aber einen Aufwand von Zeit und Sorgfalt, welchen man nur den feinsten wissenschaftlichen Untersuchungen zuwenden kann*).

Das Messen der Flüssigkeiten bei Analysen ist zuerst von Descroizilles (Alkalimeter, 1806) angewendet worden. Gay-Lussac hat dasselbe wesentlich verbessert und bereits auf die höchste Stufe der Vollkommenheit gebracht (Abmessen der Kochsalzlösung bei der Silberprüfung auf nassem Wege). In der neueren Zeit hat sich namentlich F. Mohr**) mit der Herstellung guter und bequemer Messapparate beschäftigt und den bereits üblichen die praktische Quetschhahnbürette hinzugefügt. — So sehr aber auch das Messen der Flüssigkeiten vervollkommnet worden ist, so wird es die Genauigkeit des Wägens doch nie erreichen. Da sich aber die hieraus ergebenden Unrichtigkeiten durch geeignete Verdünnung der zu messenden Flüssigkeiten meist ganz unschädlich machen lassen, so hat sich das Messen der Flüssigkeiten auch bei den genauesten wissenschaftlichen Untersuchungen volle Geltung erworben. Es empfiehlt sich dem Wägen gegenüber durch grosse Zeitersparniss.

Die Genauigkeit aller Messungen hängt einmal ab von den Messgefässen, dann von der Art des Messens.

§. 12.

a. Das Messen der Gase.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker, auf einer Seite

*) Eine genaue Darstellung von Bunsen's Methode findet sich im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, II, 1053 (Artikel Eudiometer von Kolbe) und Bd. I, 2. Aufl. 930. (Artikel Analyse, volumetrische für Gase von Kolbe und Frankland); ferner erschien eine neue Zusammenstellung derselben von Bunsen selbst, unter dem Titel „Gasometrische Methoden“ von Robert Bunsen, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1857, eine willkommene Gabe für Alle, die sich mit Gasanalyse beschäftigen wollen. — Die Methoden der Gasmessung von Regnault und Reiset, sowie von Frankland und Ward unterscheiden sich von der durch Bunsen verbesserten gewöhnlichen Methode wesentlich dadurch, dass bei jenen die Messröhren in mit Wasser gefüllten Cylindern stehen, wodurch die Temperatur des Gases in wenigen Minuten auf die des Wassers gebracht und somit die zu einer Gasanalyse erforderliche Zeit bedeutend abgekürzt wird. Bei dem Frankland-Ward'schen Apparate ist die Bestimmung der Gasvolumina auch unabhängig vom Druck der Atmosphäre. — Beide Methoden erfordern natürlich complicirtere und kostspieligere Apparate. Dieselben sind abgebildet und genau beschrieben in dem bereits citirten Artikel des Handwörterbuchs von Frankland.

**) Lehrbuch der Titrirmethode von Dr. Fr. Mohr, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1855.

rund zugeschmolzener, graduirter Glasröhren von grösserem oder geringerem Inhalte.

Man ist für die bei organischen Elementaranalysen vorkommenden Gasmessungen hinlänglich ausgerüstet, wenn man Röhren in folgender Auswahl besitzt.

1) Eine 150 bis 250 Cubikcentimeter fassende Glasglocke von etwa 4 Centimeter Durchmesser, eingetheilt in Cubikcentimeter.

2) Fünf bis sechs Glasröhren von 30 bis 40 Cubikcentimeter Inhalt und etwa 12 bis 15 Millimeter Durchmesser im Lichten, eingetheilt in $^1/_5$ Cubikcentimeter.

Die Dicke der Wandungen bei den genannten Röhren sei nicht zu gering, sonst zerbrechen sie, namentlich bei Messungen über Quecksilber, leicht. Sie betrage bei 1) etwa 3 Millimeter, bei 2) etwa 2 Millimeter.

Die Hauptsache bei diesen Messinstrumenten ist, dass sie vollkommen richtig eingetheilt sind; denn hiervon ist die Genauigkeit der Resultate unmittelbar abhängig.

Ich unterlasse es zu beschreiben, in welcher Weise man sich geeignete Röhren selbst kalibriren kann, indem ich auf Berzelius' „Lehrbuch der Chemie" 4 Aufl. Bd. 10. Artikel Messen, sowie Faraday's „Chemische Manipulationen", Artikel Hohlmaasse, verweise, und gehe gleich zu der Prüfung der Messröhren über.

Bei einer solchen Prüfung sind drei Fragen in Betracht zu ziehen.

1) Stimmen die Grade einer Röhre unter einander überein?

2) Stimmen die Grade jeder einzelnen Röhre mit denen der anderen überein?

3) Stimmen die Volumina, welche durch die Grade ausgedrückt werden, mit den Gewichten überein, welche man hat?

Diese drei Fragen werden durch folgende Versuche beantwortet.

a. Man bringt die Röhre in senkrechte Lage, giesst genau abgemessene kleine Quecksilbermengen ein, bis zuletzt die Röhre angefüllt ist, und beobachtet genau (die Regeln beim Ablesen der Grade siehe unten), ob die Graduirung den eingegossenen gleichen Quecksilberräumen proportional ist. — Zum Abmessen bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen, am andern wohl abgeschliffenen Glasröhrchens. Man füllt es durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin bleiben, zum Ueberfliessen, und entfernt den Ueberschuss durch Auflegen und Andrücken einer kleinen Glasplatte*).

b. Man misst in einer der engen Röhren nach einander verschiedene Quantitäten von Quecksilber ab, giesst sie in die anderen Röhren und beobachtet, ob der durch dieselbe Menge Flüssigkeit erfüllt

*) Da man hierbei Erwärmung des Metalles zu vermeiden hat, so ist es zweckmässig, das Röhrchen nicht mit der Hand in das Quecksilber einzutauchen, sondern es in einen kleinen hölzernen Halter einzuspannen.

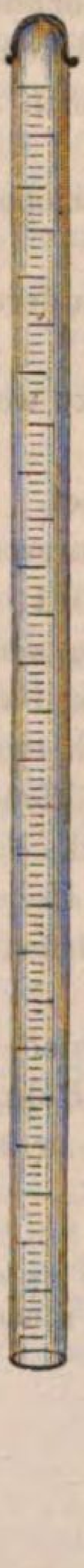
werdende Raum bei allen durch die Theilstriche übereinstimmend angezeigt wird.

Zeigen sich Röhren bei diesen Versuchen als gut, so sind sie zu allen Analysen, bei denen nur die relativen Volumina verschiedener Gase bestimmt werden sollen, geradezu anwendbar, will man sie aber bei Versuchen gebrauchen, bei denen aus dem Volumen eines Gases dessen Gewicht berechnet werden soll, so muss noch die obige Frage 3) beantwortet werden. Zu diesem Behufe füllt man

c. die leer gewogene Röhre bis an den letzten Theilstrich mit destillirtem Wasser von + 16° C. und bestimmt dessen Gewicht.

Stimmen die Röhren mit den Gewichten überein, so müssen je 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Gramm wiegen. Stimmen sie nicht überein, gleichgültig ob den Gewichten oder den Messröhren eine falsche Einheit zu Grunde liegt, so müssen die bei Analysen erhaltenen Maasse nach dem gefundenen Verhältnisse reducirt werden, bevor man das Volumen des Gases auf Gewicht berechnet. Hätten z. B. 100 CC. nur 99,6 Gramm gewogen, so sind — angenommen die Gewichte seien richtig — die CC. der Messröhre zu klein und man hat, um z. B. 100 derselben auf richtige CC. umzurechnen, den Ansatz zu machen

Fig. 2.



$$99{,}9 : 99{,}6 = 100 : x.$$

Fig. 3.



Für eigentliche Gasanalysen bedarf man vor Allem, wenn man solche nach Bunsen's Methoden (die sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen) ausführen will, eines geeigneten Eudiometers. Bunsen's Eudiometer, Fig. 2, ist eine 500 bis 600 Millimeter lange Glasröhre von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser 20 Millimeter beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht 2 Millimeter. Am oberen zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 1 bis 2 Millimeter einander nähern.

Diese Röhre ist mit einer Millimetereintheilung versehen, welche derselben mittelst einer sinnreich construirten Theilmaschine gegeben wird. Welchen Raumtheilen die einzelnen Theilstriche entsprechen, wird alsdann durch Einmessen gleicher Quecksilbervolumina bestimmt und auf einer Tabelle notirt. — Diese Einrichtung der Messgefässe ist unstreitig die genaueste.

Ausser diesem grösseren Eudiometer bedarf man noch einer kürzeren, ebenfalls mit Millimetereintheilung versehenen, am unteren Ende etwas umgebogenen Mess-

röhre, Fig. 3. Ihre Länge betrage 250 Millimeter, ihr innerer Durchmesser 20, die Glasdicke 2 Millimeter.

Beim Messen der Gase kommen folgende Punkte in Betracht:

1) Richtiges Ablesen; 2) die Temperatur des Gases; 3) der Druck, unter dem es sich befindet; 4) der Umstand, ob es trocken oder feucht ist. Die drei letzten Punkte verstehen sich leicht, wenn man sich erinnert, dass eine und dieselbe Gewichtsmenge eines Gases durch eine Veränderung der Temperatur, durch veränderten Druck, wie durch geringere oder grössere Tension beigemischten Wasserdampfes eine bedeutende Volumveränderung erleidet.

§. 13.

1) Richtiges Ablesen.

Wenn man Quecksilber in eine Röhre schüttet, so steht es darin, seiner Cohäsion halber, mit einer convexen Oberfläche; am auffallendsten ist dies bei engen Röhren. — Wasser hingegen zeigt eine concave Oberfläche, indem es sich an den Glaswänden ein wenig hinaufzieht. Diese beiden Umstände erschweren das genaue Ablesen. — Unter allen Verhältnissen bringt man dabei die Röhre in senkrechte Lage und das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene. Ersteres wird erreicht, indem man nach zwei in einiger Entfernung vom Cylinder, sowie in gehörigem Abstande von einander aufgehängten Lothen, oder nach so gelegenen senkrechten Thür- oder Fensterkanten visirt; — Letzteres, indem man dem Gesichte gegenüber einen Spiegelstreifen fest an das Rohr anlegt und genau über die Fläche der Flüssigkeit den Mittelpunkt des Auges im Spiegel fixirt. Hat so das Auge die richtige Stellung angenommen, so wird der Spiegel entfernt und abgelesen.

Statt der Spiegelablesung macht Bunsen gewöhnlich von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohre Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die Ablesungen durch das Fernrohr mit viel grösserer Leichtigkeit ausführen lassen, bei Messung von Gasen den grossen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen befindet und somit nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung derselben durch seine Nähe zu befürchten hat.

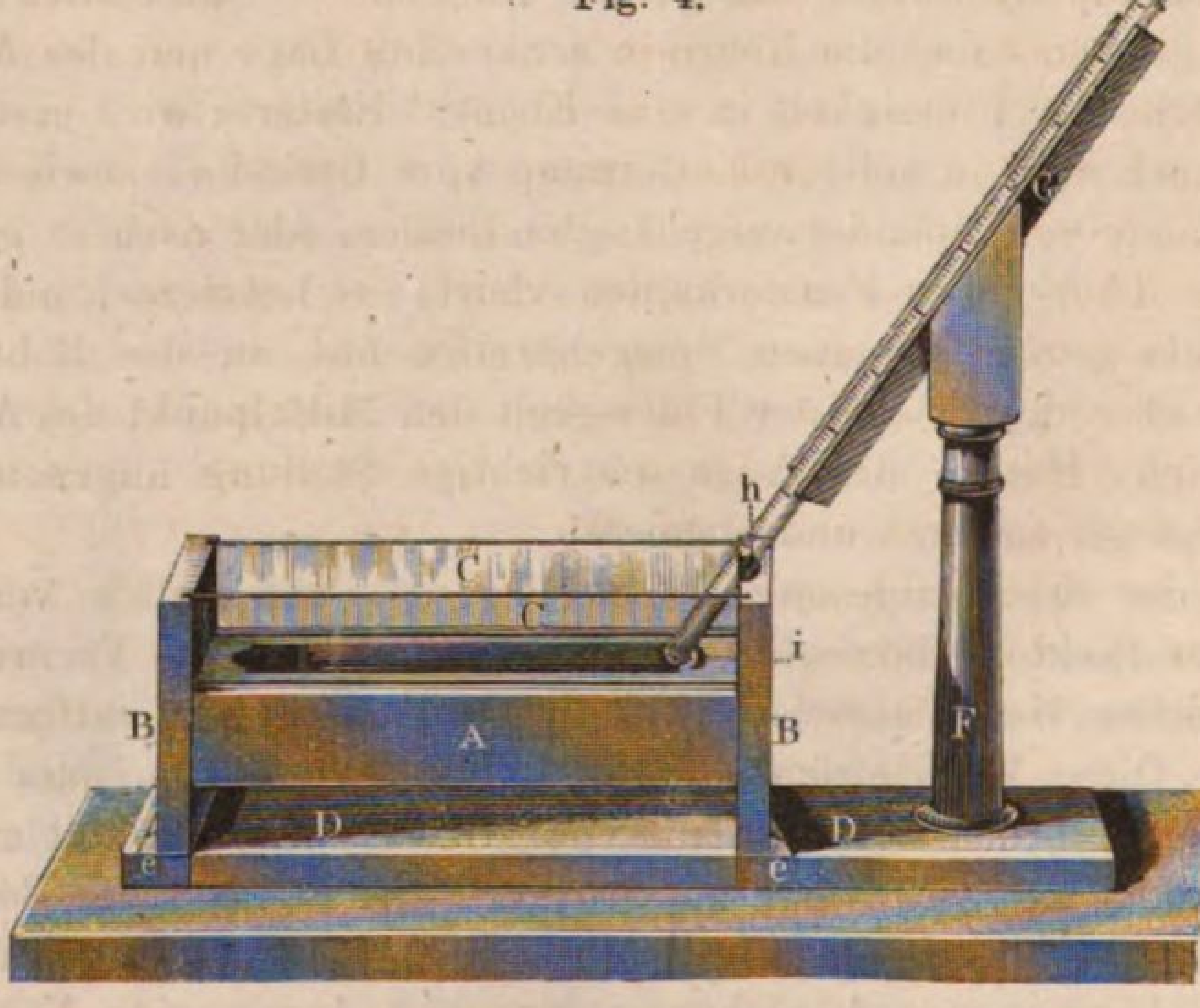
Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunklen Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt, in der Mitte liegt. Es können jedoch so nur annähernde Resultate erhalten werden.

Wirklich genaue Ablesungen lassen sich über Wasser und anderen das Glas benetzenden Flüssigkeiten gar nicht ausführen, wohl aber über Quecksilber, wenn man den Fehler des Meniscus bestimmt und beim Ablesen über die Kuppe des Quecksilbers visirt. — Die Bestimmung des Fehlers geschieht ein- für allemal für jede Messröhre, indem man sie zum Theil mit Quecksilber füllt und dessen Stand über die Kuppe hin abliest. Man giesst alsdann einige Tropfen Quecksilberchloridlösung darauf, wodurch sogleich die Convexität aufgehoben wird, beobachtet wieder und findet so die Differenz. Da beim Kalibriren die Röhre aufrecht, beim Messen von Gasen verkehrt steht, so muss jedem beobachteten Gasvolumen der doppelte Betrag der beobachteten Differenz zugezählt werden.

Das bei Gasmessungen anzuwendende Quecksilber muss rein, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft ertheilen, an Glas zu adhäriren, möglichst frei sein. Sind dieselben zugegen, so entfernt man sie am leichtesten dadurch, dass man das Quecksilber in einer flachen Schale mit verdünnter Salpetersäure übergiesst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von Staub u. s. w. befreit man dasselbe, indem man es durch ein Tuch filtrirt.

Als pneumatische Wanne dient zweckmässig die von Bunsen construirte. Sie ist in Fig. 4 dargestellt. *A* ist ein Stück Birnbaumholz,

Fig. 4.



310 bis 350 Millimeter lang, 80 bis 86 Millimeter breit; die in dasselbe eingestemmte Höhlung ist 240 bis 250 Millimeter lang, 50 Millimeter breit und ebenso tief. Die Bodenfläche des hohlen Raumes ist rund, mit Ausnahme eines Stückes an einem Ende, wo eine 32 Millimeter breite und 50 Millimeter lange Fläche vollkommen eben ist. Auf diese ist eine 3 Millimeter dicke Platte von vulkanisirtem Kautschuk fest aufgekittet. An *A* sind zwei Endstücke *B B*, 19 Millimeter dick, 100 bis 110 Milli-

meter breit und 150 bis 155 Millimeter hoch, innigst befestigt, welche unten als Stützen für *A*, und oben gleichsam als Enden einer weiteren Wanne dienen, deren Seitenwände von den starken in *A* und *BB* fest eingekitteten Glasscheiben *CC* gebildet werden. Die Glasscheiben sind 310 — 320 Millimeter lang und 55 Millimeter hoch; sie sind schwach geneigt, so dass sie an der unteren Kante 67 bis 70 Millimeter, an der oberen 85 Millimeter auseinanderstehen. Die Wanne steht auf dem hölzernen Gestell *DD* und ist darauf durch die Holzstreifen *ee* befestigt. Eine verticale Säule *F*, die auf *D* geschraubt ist, trägt die geneigte, mit Filz ausgekleidete Rinne *G* und dient zur Unterstützung der Messröhre während des Einleitens von Gasen etc. — *h* ist ein runder geneigter Ausschnitt in *B*, der zum bequemen Anlegen der Röhre dient; *i* ist ein Einschnitt, in welchem das untere Ende der Messröhren so aufliegt, dass es nicht in den tieferen Theil der Wanne fallen kann. Zum Gebrauch wird die Wanne bis auf einen Zoll vom oberen Rande der Glasplatten *CC* mit Quecksilber gefüllt, wozu ungefähr 30 bis 35 Pfund erforderlich sind. — Damit das Quecksilber an den Holzwänden adhärirt, reibt man letztere zuerst feucht und dann trocken mit Quecksilber und Sublimatauflösung ab. Um Gase überzufüllen, die in grösseren Arzneiflaschen aufgefangen sind, bedient man sich einer ähnlichen, aber grösseren Wanne. (Frankland a. a. O. S. 940, Bunsen a. a. O. S. 36.)

Fig. 5.



Fig. 6.



Soll endlich das Volumen eines über Quecksilber aufgefangenen Gases richtig bestimmt werden, so ist vor Allem erforderlich, dass das Rohr erst vollkommen und mit Ausschluss aller Luftblasen mit Quecksilber gefüllt ist, ehe man das Gas in dasselbe bringt. Zu dem Ende reinigt und trocknet man die mit Wasser ausgespülte Röhre mit Fliesspapier vermittelst eines hölzernen Stabes (Fig. 5), dessen oberes Ende mit 10 bis 20 etwas hervorragenden, zum Festhalten einer Papierumwickelung dienenden Drahtstiftchen versehen ist. Man achte darauf, dass keine Papierfäserchen zurückbleiben. Das Füllen mit Quecksilber geschieht mit Hülfe des Trichters Fig. 6, welcher mit Quecksilber gefüllt erhalten und dessen langer, mit enger Ausflussöffnung versehener Stiel bis auf den Boden der zu füllenden Röhre gesenkt wird. Das so von unten einfliessende Metall legt sich spiegelblank an die Glaswände an (Bunsen a. a. O. S. 38). In Ermangelung eines Trichters, wie ihn die Abbildung zeigt, schmilzt man an eine unten verengte Glasröhre oben einen kleinen Trichter an.

§. 14.

2. **Einfluss der Temperatur.** Die Temperatur zu messender Gase bestimmt man entweder, indem man sie auf gleichen Wärmegrad mit der Sperrflüssigkeit bringt und die Temperatur dieser misst, oder indem man ein empfindliches Thermometer neben dem zu messenden Gase aufhängt und dessen Stand beobachtet.

Gestatten es die Gefässe, dass man die Messröhre ganz in die Sperrflüssigkeit untertaucht, so wird hierdurch eine übereinstimmende Temperatur am leichtesten und schnellsten hergestellt; im anderen Falle muss man nach jeder vorgenommenen Manipulation eine halbe, und nach mit starker Erwärmung verbundenen Operationen eine ganze Stunde warten, ehe man den Stand des Quecksilbers in der Messröhre und im Thermometer beobachtet.

Man hat ferner darauf zu achten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide daher alle in dieser Beziehung schädlichen Einflüsse und umfasse namentlich die Röhre (etwa beim Niederdrücken in der Sperrflüssigkeit) nicht mit der warmen Hand, sondern bediene sich hierzu nöthigenfalls einer hölzernen Klammer.

Da überhaupt in dem Locale, in welchem Gasanalysen vorgenommen werden sollen, wegen der Nothwendigkeit, das Gas und die umgebende Luft auf gleichen Wärmegrad zu bringen, jeder rasche Temperaturwechsel nachtheilig ist, so wähle man für Gasanalysen ein nach Norden gelegenes und möglichst geschütztes Zimmer.

§. 15.

3. **Einfluss des Druckes.** Wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt ist, und das Niveau dieser ist in der Röhre und ausser derselben gleich, so befindet sich das Gas bloss unter dem herrschenden Druck der Atmosphäre. Derselbe wird demnach durch Ablesen des Barometerstandes geradezu gefunden. Steht hingegen die Sperrflüssigkeit in der Röhre höher als ausserhalb, so ist das Gas unter geringerem, steht sie tiefer, unter grösserem Druck, als dem der herrschenden Atmosphäre. Der letztere Umstand lässt sich durch Heben der Röhre immer, der erstere jedoch durch Senken derselben nur dann beseitigen, wenn die die Sperrflüssigkeit enthaltende Wanne die geeignete Tiefe hat. Operirt man über Wasser, so lässt sich der genannte Gleichgewichtszustand meist ohne Schwierigkeit herstellen; ist aber das Gas durch Quecksilber abgesperrt, so ist dies namentlich bei weiten Röhren sehr häufig nicht wohl möglich (Fig. 7).

Fig. 7.



In diesem Falle befindet sich das Gas unter dem Drucke der Atmosphäre *minus* dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Länge der Linie *ab*. Man findet denselben demnach, indem man die Länge der Linie *ab* möglichst genau misst und von dem gefundenen Barometerstand abzieht. Beträgt z. B. dieser 758^{mm} und ist die Linie $ab = 100^{mm}$, so befindet sich das Gas unter einem wirklichen Drucke von $758 - 100 = 658^{mm}$ Quecksilber.

Befindet sich über dem Quecksilber Wasser oder eine andere Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, so verfährt man in der Regel so, als ob dies nicht der Fall wäre, indem man entweder das Quecksilber innen und aussen gleichstellt, oder die Differenz der Quecksilberoberflächen misst. Der Druck der Wasser- etc. Säule ist meist so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann. Eigentlich muss er gemessen, nach dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit auf Quecksilberdruck reducirt und dieser von dem Barometerstand abgezogen werden. Man kann aber diese Correction in der Regel deshalb sparen, weil, wie schon oben erwähnt, ein ganz genaues Messen unter solchen Verhältnissen doch nicht möglich ist.

§. 16.

4. Einfluss der Feuchtigkeit. Wird ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas gemessen, so erfährt man nicht unmittelbar sein wahres Volumen, weil das Wassergas vermöge seiner Tension auf die absperrende Flüssigkeit einen Druck ausübt. Da man aber die Tension des Wasserdampfes für die verschiedenen Temperaturen kennt, so lässt sich leicht die nothwendige Correction machen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn das Gas wirklich gesättigt ist. Man hat also bei Gasmessungen darauf zu sehen, dass das Gas entweder mit Wasserdampf gesättigt oder ganz trocken ist.

Das Trocknen durch Quecksilber abgesperrter Gase bewerkstelligt man mittelst einer an einem Platindrahte befestigten Kugel von geschmolzenem Chlorcalcium. Man stellt eine solche dar, indem man den unten zu einem Häkchen gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform von etwa 6^{mm} innerem Durchmesser schiebt und dann die Höhlung mit eben zum Schmelzen erhitztem (von Aetzkalk freiem) Chlorcalcium vollgiesst. — Nach dem Erkalten entfernt man den angegossenen Hals mit einem Messer. — Soll nun ein Gas getrocknet werden, so schiebt man die Kugel mit Hülfe des Drahtes durch das Quecksilber hindurch in den Gasraum, lässt sie darin etwa eine Stunde und entfernt sie dann wieder aus dem nun völlig trocknen Gase. Während die Kugel im Gasraume ist, muss sich das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber der Wanne befinden, sonst findet an dem vom Quecksilber nicht benetzten Drahte hier unfehlbar Diffusion des abgesperrten Gases und der äusseren Luft statt.

Wo es angeht, ist es bequemer, die Gase im feuchten Zustande zu messen. Bunsen bewerkstelligt die Sättigung mit Feuchtigkeit dadurch,

dass er ein Wassertröpfchen von der Grösse einer Linse, welches an dem Ende eines Glasstabes hängt, mit diesem in die leere Messröhre einführt und im Kopfe derselben abstreift, ohne die Röhre im Uebrigen zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Dass Gasvolumina nur dann verglichen werden können, wenn sie auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und gleichen Feuchtigkeitszustand reducirt worden sind, erhellt aus dem oben Gesagten. In der Regel reducirt man sie auf 0°, 0,76 Meter Barometerstand und völlige Trockenheit. Wie dies geschieht und wie man aus dem Volumen der Gase ihr Gewicht findet, wird unten bei der Berechnung der Analysen gezeigt werden.

§. 17.

b. Das Messen von Flüssigkeiten.

Seit dem Aufschwunge, welchen die Maassanalyse erfahren hat, ist das Messen von Flüssigkeiten eine sehr häufig vorkommende Operation geworden. — Je nach dem zu erreichenden Zwecke bedient man sich dabei verschiedener Messgefässe. Die Zahl der in Vorschlag gekommenen ist allmählich so angewachsen, dass ich darauf verzichten muss, alle empfohlenen Formen und Einrichtungen zu besprechen. Ich werde vielmehr im Folgenden nur die beschreiben, die sich mir bei eigenem Gebrauche als die zweckmässigsten und besten bewährt haben.

Ehe ich zur Besprechung der einzelnen übergehe, bemerke ich, dass man bei jedem Messgefässe genau zu unterscheiden hat, ob es auf Einguss oder auf Ausguss graduirt ist. Im ersten Falle fasst es so viele Cubikcentimeter Flüssigkeit, als die auf demselben angebrachten Marken besagen, im zweiten lässt es beim Entleeren so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit ausfliessen. Hat man mit einem Messgefässe der ersten Art 100 CC. einer bestimmten Flüssigkeit abgemessen, und will man sie vollständig in ein anderes Gefäss bringen, so muss das Messgefäss nach dem Entleeren nachgespült werden, während dies nicht geschehen darf, wenn man ein Messgefäss der zweiten Art angewandt hat.

a. Messgefässe, welche so viel Flüssigkeit fassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Einguss graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

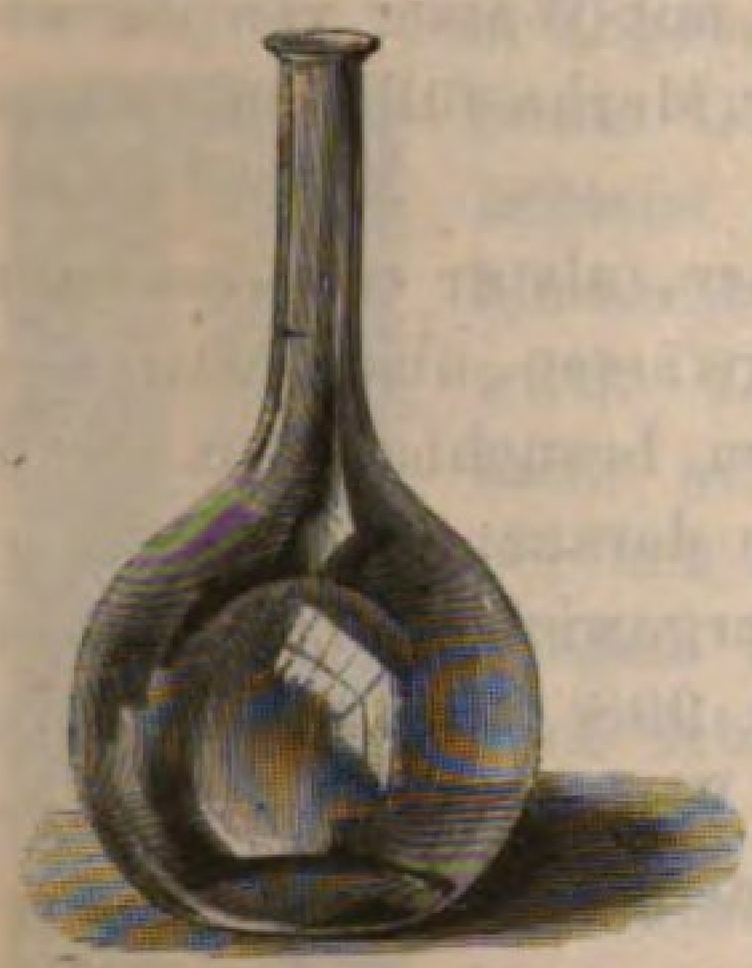
Zu diesem Zwecke gebraucht man

§. 18.

1. Die Messkolben.

Die zweckmässigste Form derselben stellt Fig. 8 dar. Man findet sie von verschiedenen Grössen im Handel, à 200, 250, 500, 1000, 2000 CC. etc. In der Regel sind sie nicht mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen, doch ist dies für manche Zwecke empfehlenswerth. — Die Messkolben müssen gleichmässig dick im Glase und gut gekühlt sein, so dass man Flüssigkeiten darin erhitzen kann. Die Marke befinde sich im unteren Drittel oder mindestens in der unteren Hälfte des Halses.

Fig. 8.



Ehe man sich der Messkolben bedienen kann, müssen sie auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Es geschieht dies am einfachsten und sichersten in der Weise, dass man den innen und aussen völlig trockenen Kolben sammt 1000 Gramm beim Literkolben, 500 Grm. beim halben Literkolben etc. auf einer hinlänglich empfindlichen Wage mit Schroten und Stanniol ins Gleichgewicht bringt, den Kolben dann von der Wage wegnimmt und den auf einer horizontalen Tischplatte stehenden mit destillirtem Wasser von + 16° C.*) so weit füllt, dass der untere Rand der dunklen Zone genau mit der markirenden Linie zusammenfällt. Nachdem man nun den Hals über der Marke vollkommen ausgetrocknet hat, bringt man den Kolben wieder auf die Wagschale, von der man das Gewicht entfernt hat. Zeigte die Wage vollkommenes Gleichgewicht, z. B. beim Literkolben, so wöge das Wasser genau 1000 Gramm, sinkt die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser mehr als 1000 Gramm, und zwar

*) Wasser im Zustande höchster Dichtigkeit, also von + 4° C. zu nehmen, bei welcher 1 CC. genau 1 Grm., also 1 Liter genau 1000 Grm. wiegt, ist weniger bequem, da man dann in einem Raum arbeiten muss, in welchem auch die Luft + 4° C. hat, denn in einem wärmeren würde sich die Aussenwand des Kolbens in der Regel sogleich durch Abkühlung der Luft unter den Thaupunkt mit Wasser beschlagen. — Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 Grm. Wasser von + 4° C., sondern 1000 Grm. Wasser von + 17,5° C. fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftlich einmal festgesetzte Begriff des Liters vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. 1 Literkolben nach Mohr fasst 1001,2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 CC. eine andere Bedeutung hat als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann.

um so viel als die Gewichte besagen, welche man auf die andere Schale bis zum Gleichgewichte legen muss, — steigt dagegen die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser weniger als 1000 Grm., und zwar um den Betrag der Gewichte, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes zu dem Kolben gelegt werden müssen.

Beträgt das Gewicht des Wassers 999 Grm. beim Literkolben *), 499,5 Grm. beim Halbliterkolben etc., so sind die Messkolben richtig. Differenzen im Gewicht bis zu 0,100 Grm. beim Literkolben, bis 0,070 Grm. beim Halbliterkolben und bis zu 0,050 Grm. beim Viertelliterkolben kommen dabei nicht in Betracht, denn um so viel differiren die Wägungen, wenn man einen und denselben Kolben mit Wasser von derselben Temperatur mehrmals nach einander bis zur Marke füllt und jedesmal wägt.

Fasst der geprüfte Kolben nicht so viel Wasser, als er soll, so kann er möglichenfalls doch mit den übrigen Messgefässen übereinstimmen und sonach zu den meisten Zwecken vollkommen brauchbar sein. Ob solche Uebereinstimmung stattfindet, ersieht man daraus, dass die markirten Cubikcentimeter zu den gefundenen Wassergewichten in gleichem Verhältniss stehen. Fasste z. B. der Literkolben 998 Grm. Wasser von 16° C., und lässt eine 50 CC. Pipette 49,9 Grm. Wasser von 16° C. auslaufen, so stimmen beide unter einander überein, denn

$$1000 : 50 = 998 : 49,9.$$

Um einen Messkolben anzufertigen oder einen unrichtigen richtig zu markiren, verfährt man auf ganz gleiche Weise. Man tarirt den trockenen Kolben, wägt, wenn es ein Literkolben ist, 999 Grm., wenn es ein Halb- oder Viertel-Literkolben ist, die Hälfte oder das Viertheil dieses Gewichtes destillirtes Wasser von 16° C. durch Substitution (§. 9) ein, stellt ihn auf eine feste, vollkommen wagerechte Unterlage, visirt richtig und bezeichnet den unteren Rand der dunklen Zone mit zwei kleinen Punkten, was mit Hülfe einer in dicken Asphaltfirniss oder dergl. getauchten Spitze leicht gelingt. Man giesst alsdann das Wasser aus, legt den Kolben bequem vor sich und ritzt mittelst eines Diamantes einen feinen deutlichen Strich von einem Punkte zum anderen.

Zuweilen graduirt man auch Messkolben auf Ausguss. Doch lassen sich solche nur bei weniger genauen Messungen verwenden, indem die Quantität, Grösse und Art der Wassertropfen, welche im Bauche des Kolbens hängen bleiben, nicht unerheblich variiren, und somit bei wiederholten Abmessungen mit einem und demselben Kolben schon merkliche Abweichungen vorkommen können. Das Graduiren auf Ausguss oder das Prüfen so graduirter Kolben geschieht, indem man in dieselben Wasser giesst, dasselbe wieder entleert, die Kolben austropfen lässt und dann

*) Ganz genau 998,981 Grm.

das der Zahl der Cubikcentimeter entsprechende Gewicht destillirtes Wasser von 16° C. einwiegt.

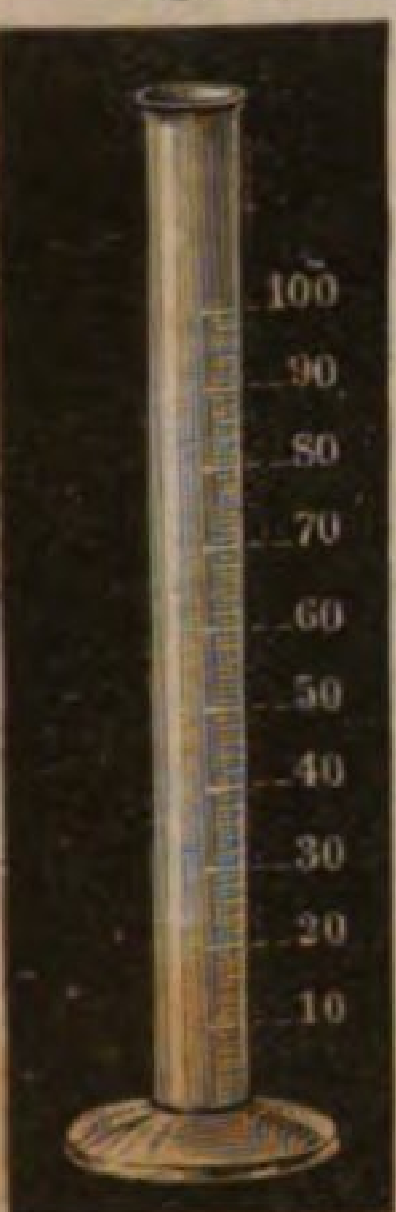
bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

§. 19.

2. Der graduirte Cylinder.

Denselben stellt Fig. 9 dar. Er sei 2 bis 3 Centimeter weit, fasse 100 bis 300 CC. und sei in einzelne Cubikcentimeter eingetheilt. Oben muss

Fig. 9.



er abgeschliffen sein, damit man ihn mittelst einer abgeschliffenen Glasplatte fest verschliessen kann. Das Abmessen mittelst solcher Cylinder ist nicht so genau als das mit Messkolben, da bei diesen an engerer Stelle abgelesen wird. Die Prüfung der Messcylinder auf ihre Richtigkeit kann auf dieselbe Weise ausgeführt werden, welche ich bei den Masskolben beschrieben habe, nämlich durch Einwiegen von Wasser von 16° C. Man kann es übrigens auch sehr gut mittelst richtiger, auf Ausfluss graduirter Pipetten oder Büretten vornehmen, indem man mit diesen bestimmte Flüssigkeitsmengen in den Cylinder einfliessen lässt und sich überzeugt, ob diese durch die Graduirung des Cylinders richtig angegeben werden.

β. Messgefässe, welche beim Entleeren so viel Flüssigkeit ausfliessen lassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Ausguss, *à l'écoulement*, graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

§. 20.

3. Die graduirte Pipette.

Sie dient dazu, um ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe herauszunehmen und es in ein anderes zu bringen. Es ist daher nothwendig, dass die Form der Pipetten ein Einführen derselben in Flaschen gestatte. Man hat solche Pipetten von 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 CC. Inhalt. Die Form derselben bis zu 20 CC. sei die der Fig. 10 (a. f. S.), die der grösseren Pipetten stellt Fig. 11 dar. Das Füllen der Pipetten geschieht, indem man an dem oberen Ende direct oder mittelst eines Kautschukschlauches saugt, bis die Flüssigkeit über der Marke steht. Man verschliesst alsdann die obere etwas verengte und

abgeschliffene Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand, dessen Spitze zweckmässig ein wenig feucht ist, wischt, sofern an der äussern Wandung der Pipette Tropfen hängen sollten, diese ab, lässt dann, während man die Pipette in genau verticaler Richtung hält, durch Lüften des Fingers so viel Flüssigkeit austropfen, bis dieselbe gerade bis zur Marke gesunken ist, streift den unten ausserhalb der Pipette hängenden Tropfen ab und lässt endlich den Inhalt der Pipette in das bestimmte Gefäss auslaufen. Hierbei beobachtet man, dass die Flüssigkeit nicht ganz vollständig ausläuft, sondern dass der unterste Theil der Ausflussröhre in Folge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswandung gefüllt bleibt. Nach einiger Zeit bildet sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit von den Wandungen der Pipette noch zusammenläuft, ein Tropfen ausserhalb, welcher später meist durch eigene Schwere, weit schneller aber bei geringer Bewegung abfällt. Legt man, nachdem dies geschehen, die Spitze der Pipette an eine benetzte Gefässwand an, so tritt nochmals etwas Flüssigkeit aus, und bläst man endlich in die Pipette, so wird hierdurch abermals etwas Flüssigkeit entleert. Man ersieht, dass hierdurch leicht Ungenauigkeiten entstehen können, denn wenn man einmal die Pipette bloss frei auslaufen lässt, während man sie ein zweites Mal beim Auslaufen an die nasse Gefässwand anlegt und beim dritten Male sie ausbläst, so können die ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen nicht ganz gleich sein. Ich ziehe es in allen Fällen vor, die zweite Methode anzuwenden, das heisst, ich lege die

Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.



Pipette, während sie sich entleert, zuletzt an die nasse Gefässwand an. Diese Methode giebt die übereinstimmendsten Abmessungen.

Die Pipetten werden auf ihre Richtigkeit geprüft, indem man sie bis zur Marke mit destillirtem Wasser von 16° C. füllt, dasselbe dann in besprochener Weise in ein tarirtes Gefäss auslaufen lässt und wägt. Wiegen 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Grm. etc., so sind die Pipetten richtig.

Untersucht man auf gleiche Art, wie genau ein Abmessen mit der frei in der Hand gehaltenen Pipette ist, so findet man beim Wägen des Inhaltes einer und derselben aufs Sorgfältigste gefüllten und entleerten 10 CC. Pipette Differenzen bis zu 0,010 Grm., bei 50 CC. Pipetten bis zu 0,040 Grm.

Noch gesteigert wird die Genauigkeit des Abmessens mittelst der Pipetten, wenn man dieselben in einen Halter einspannt und denselben die Einrichtung giebt, welche Fig. 12 zeigt, d. h. wenn man sie so graduirt, dass sie nicht ganz, sondern nur bis zu einer bestimmten in der unteren Röhre angebrachten Marke und zwar mittelst einer Quetschhahnvorrichtung (von der bei den Büretten sogleich ausführlich die Rede sein wird) entleert werden. — Die Differenzen der Abmessungen mit einer und derselben 50 CC.-Pipette verringern sich dann bis auf 0,005 Grm.

Die Pipetten werden namentlich gebraucht, wenn verschiedene Bestandtheile einer Substanz in verschiedenen Portionen derselben bestimmt werden sollen. Man löst alsdann z. B. 10 Gramm derselben im 250 CC. Kolben auf, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und nimmt nun mit der 50 CC. Pipette 2, 3 oder 4 verschiedene Portionen heraus. Jede ist gleich $^1/_5$ der ganzen, enthält also im vorliegenden Falle 2 Gramm. — Dieser Zweck wird natürlich nur erreicht, wenn die Pipette und der Messkolben in vollkommener Uebereinstimmung sind, was man auch auf die Weise feststellen kann, dass man z. B. die 50 CC. Pipette 5 Mal in den 250 CC. fassenden Kolben auslaufen lässt und beobachtet, ob der untere Rand der dunklen Flüssigkeitszone genau mit der Marke zusammenfällt. Wäre dies nicht der Fall, so kann man eine neue Marke anbringen und diese ist dann, gleichgültig ob sie an und für sich ganz richtig ist oder nicht, die für die fragliche Pipette gültige.

Pipetten, welche ihrer ganzen Länge nach eingetheilt sind, und bei denen dann der graduirte Theil cylindrisch sein muss, können auch zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen, jedoch nur bei weniger genauen Arbeiten, indem die Fehlergrenzen bei den Zwischenabtheilungen, wobei im weiteren Rohre abgelesen werden muss, erheblich sind. Für kleinere Flüssigkeitsmengen lässt sich diese Ungenauigkeit vermeiden, wenn man die Pipetten aus gleichweiten, oben und unten verengten Röhren von geringem Durchmesser anfertigt (Messpipetten von Fr. Mohr).

Zeigt es sich, dass beim Ablaufen einer Flüssigkeit aus der Pipette hier und da Tropfen in der Röhre hängen bleiben, so rührt dies von einer geringen Fettschicht auf der inneren Glaswandung her. Man beseitigt dieselbe, indem man die Pipette mit einer mit Schwefelsäure versetzten

Auflösung von saurem chromsauren Kali füllt und sie nach genügender Einwirkung ausspült.

bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

4. Die Büretten.

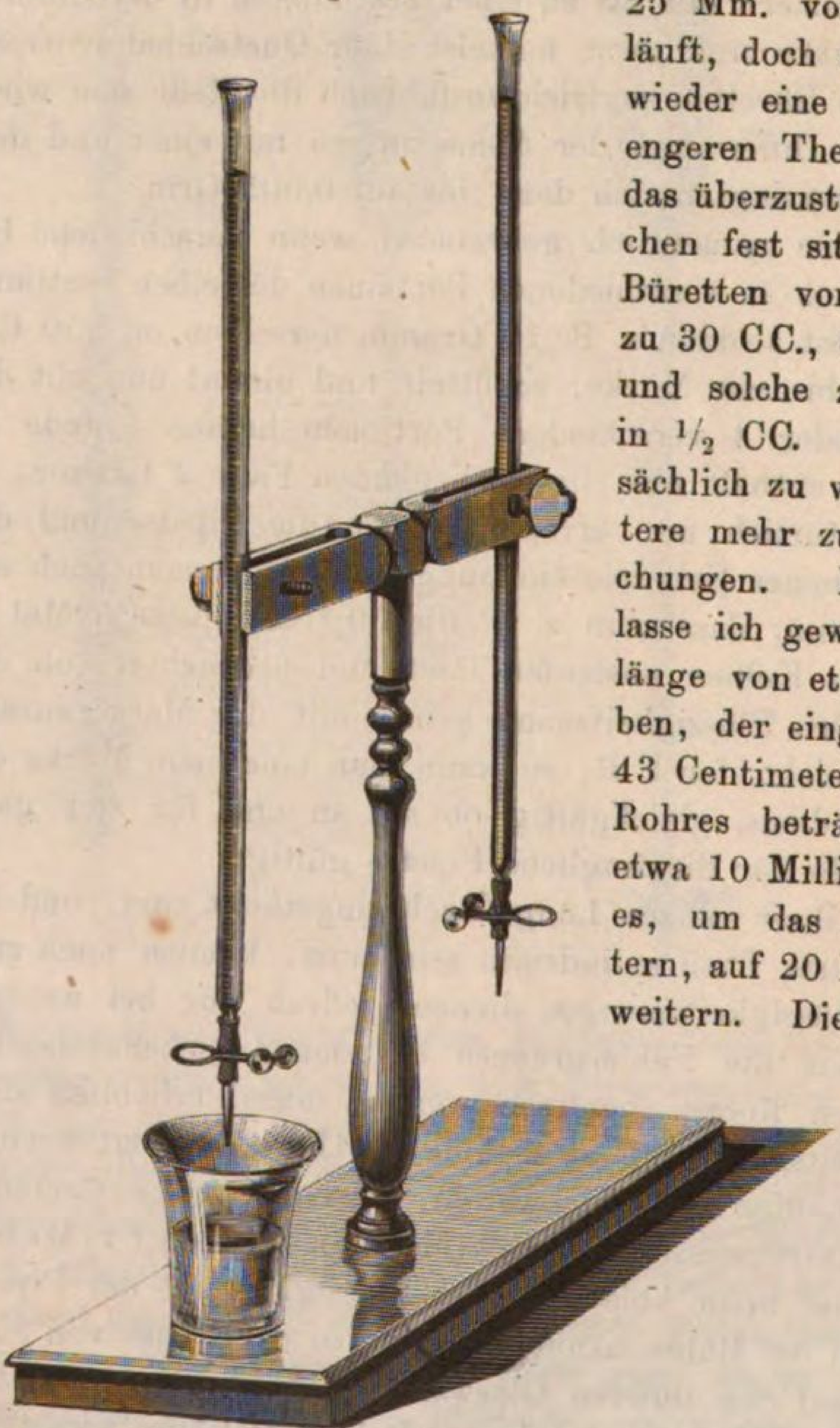
Von den mannigfachen Formen und Einrichtungen der Bürette erscheinen mir folgende als die vorzüglichsten.

§. 21.

I. Die Quetschhahn-Bürette.

Diesen ausgezeichneten Messapparat verdanken wir Fr. Mohr. — Derselbe ist in Fig. 13 dargestellt. Er besteht, wie man sieht, aus einer cylindrischen Röhre, welche unten, 25 Mm. vom Ende, verjüngt zuläuft, doch so, dass ganz am Ende wieder eine kleine Erweiterung des engeren Theiles stattfindet, damit das überzustülpende Kautschukröhrchen fest sitzt. Ich gebrauche nur Büretten von zwei Grössen, solche zu 30 CC., eingetheilt in $^1/_{10}$ CC., und solche zu 50 CC., eingetheilt in $^1/_2$ CC. Erstere dienen hauptsächlich zu wissenschaftlichen, letztere mehr zu technischen Untersuchungen. Den 30 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Gesammtlänge von etwa 50 Centimetern geben, der eingetheilte Theil ist etwa 43 Centimeter lang. Die Weite des Rohres beträgt somit im Lichten etwa 10 Millimeter; oben lasse ich es, um das Eingiessen zu erleichtern, auf 20 Mm. trichterförmig erweitern. Die untere Oeffnung beträgt 5 Mm. Für recht feine Arbeiten kann man die Länge des graduirten Theils auf 50 bis 52 Centimeter ausdehnen, so dass die Zehntelstriche fast 2 Mm. von

Fig. 13.



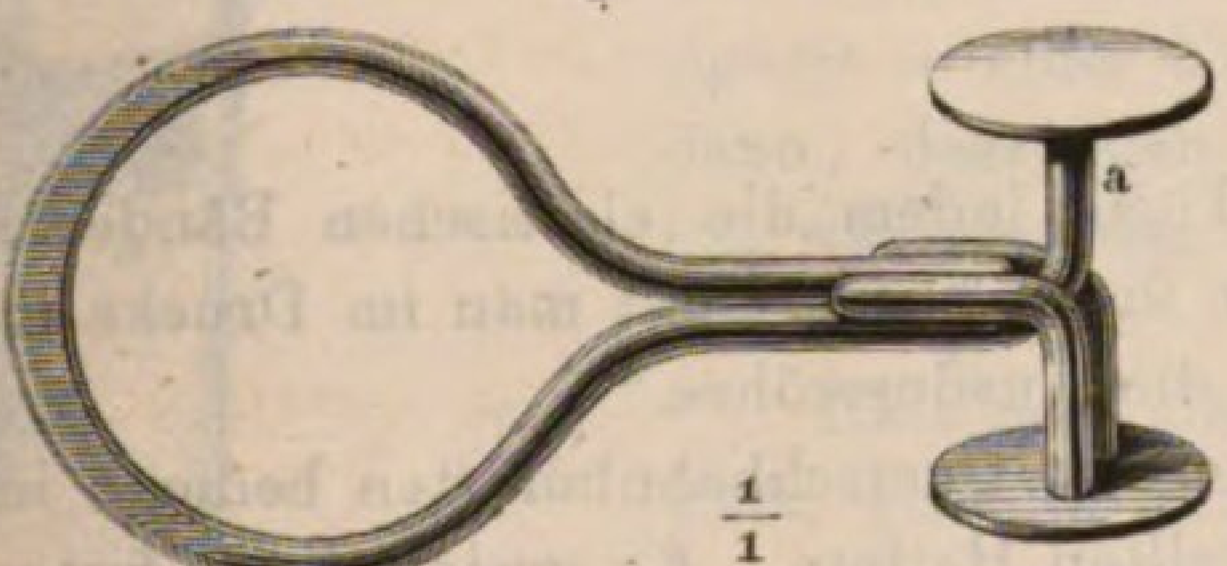
einander liegen. — Den 50 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Länge des graduirten Theiles von 40 Centimeter geben.

Ueber den unteren engen Theil stülpt man, nachdem man denselben etwas erwärmt und mit ein wenig Talg bestrichen hat, ein Kautschukröhrchen von etwa 30 Mm. Länge und 3 Mm. Durchmesser im Lichten, schiebt dann in das andere Ende desselben eine 40 Mm. lange, in eine ziemlich feine Spitze ausgezogene, etwas dickwandige Glasröhre, die man am nicht ausgezogenen Theile etwas erweitern und ebenfalls mit einer dünnen Talgschicht überziehen kann und überbindet wohl auch, um eines vollkommenen Schlusses sicher zu sein, das Kautschukröhrchen oben und unten mit Leinenzwirn.

Zwischen dem unteren Theil der Bürette und dem oberen des Auslaufröhrchens sei ein Zwischenraum von etwa 15 Mm. Man schiebt nun den Quetschhahn ein, so dass er den freien Theil des Kautschukröhrchens in der Mitte zusammenpresst und völlig schliesst.

Der Quetschhahn ist eine, gewöhnlich von Messingdraht angefertigte Drahtklammer, welcher Mohr die Form der Fig. 14 gegeben hat.

Fig. 14.



Ein guter Quetschhahn muss so fest klemmen, dass kein Tröpfchen durch das zusammengepresste Kautschukröhrchen hindurchgeht, und dabei zart und sicher in der Handhabung sein, so dass man durch stärkeren oder geringeren Druck das Ausfliessen oder Auströpfeln genau reguliren kann.

Später hat Mohr *) auch sehr praktische Quetschhähne von Glas (oder Horn) und Kautschuk dargestellt, die ich im hohen Grade empfehlen kann.

Fig. 15 und 16 a. f. S. erläutern die einfache Einrichtung, welche Jedermann leicht selbst herstellen kann.

Ich gebe die Beschreibung mit Mohr's eigenen Worten:

„Man biegt zwei Stücke von flachen Thermometerröhren, 80 bis 90 Mm. lang, zu einem sehr stumpfen Winkel, legt in der Mitte ein dünnes Stückchen Kork, $1^1/_2$ bis 2 Mm. dick, dazwischen und streift einen ringförmigen Abschnitt einer etwas weiten Kautschukröhre darüber. Nachdem man nun das Kautschukröhrchen der Bürette dazwischen gebracht hat, drückt man die Spitzen zusammen und streift einen zweiten

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge S. 344.

Ring von Kautschuk darüber. Durch den Druck dieser beiden Ringe ist das elastische Rohr an der Bürette vollkommen comprimirt. Drückt man auf die von einander stehenden Enden der Glasröhrchen, so öffnet

Fig. 16.

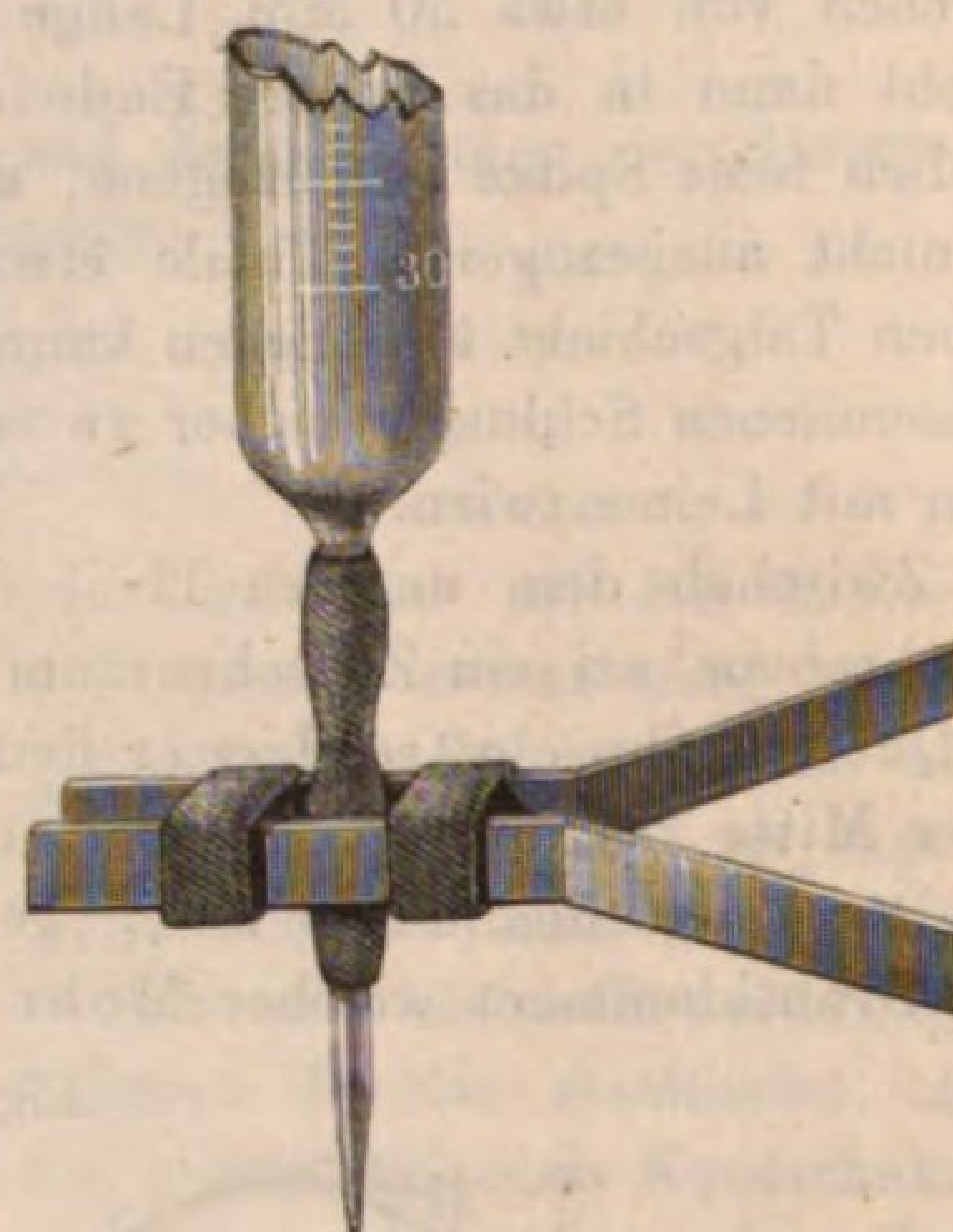
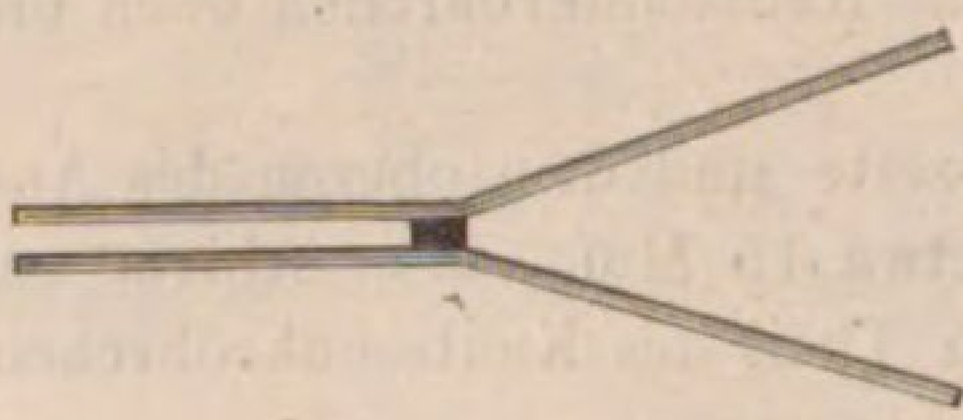


Fig. 15.



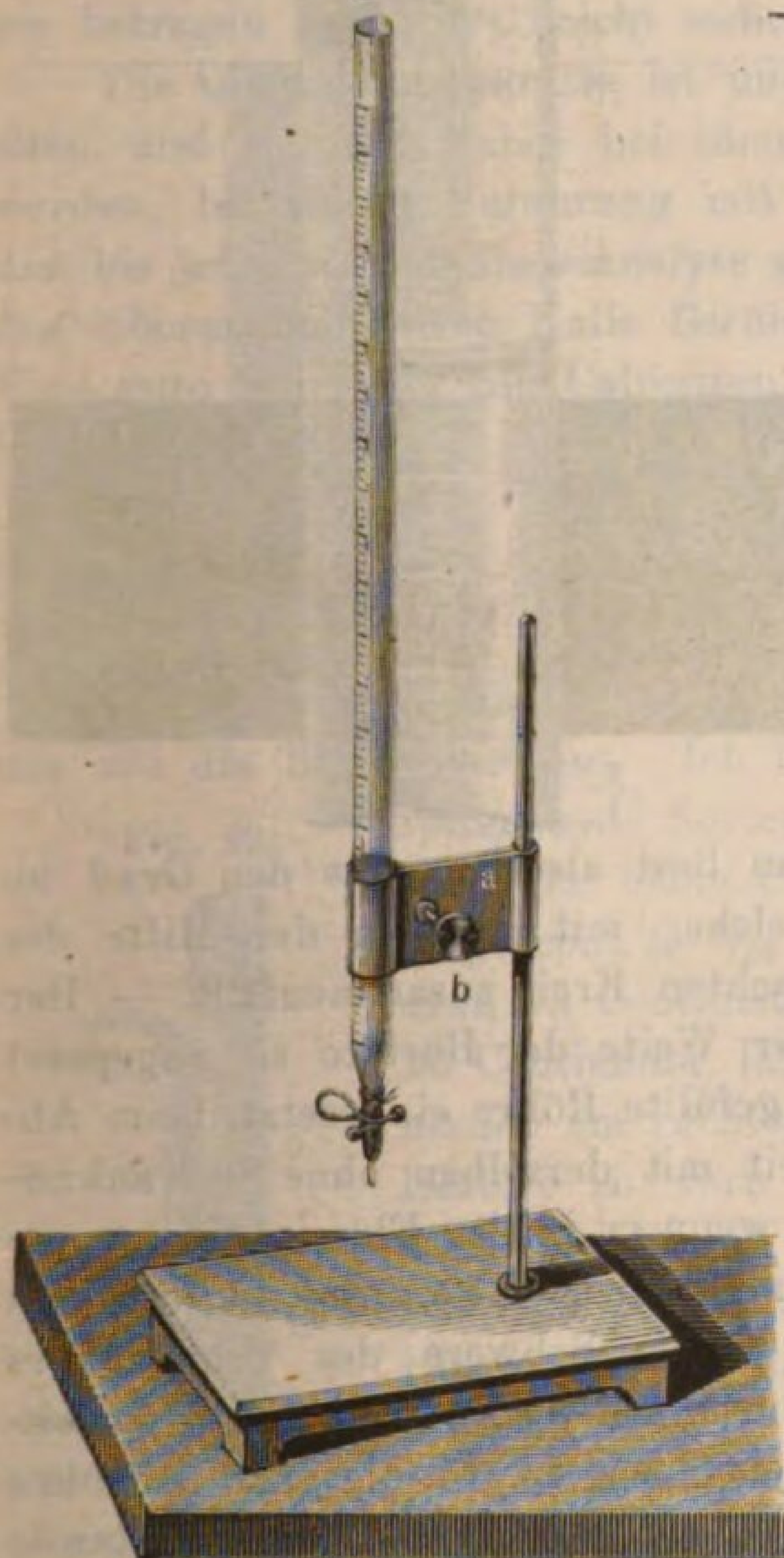
sich der vordere Theil, indem die elastischen Bänder auseinandergehen, und die Flüssigkeit fliesst aus. Lässt man im Drucke nach, so schliessen die Bänder wieder die Ausflussröhre."

Zum Befestigen der Quetschhahnbüretten bediene ich mich des oben, in Fig. 13, dargestellten Halters. Er gestattet ein festes Einspannen, ein leichtes Auf- und Abschieben der Röhre und ein Herausnehmen derselben ohne Wegnahme der Quetschhahnvorrichtung. Man hat darauf zu sehen, dass die zur Aufnahme der Röhre bestimmten Hohlkehlen der Korkfütterung bei wagerechter Lage des unteren Brettes genau senkrecht sind, so dass die eingespannte Bürette eine genau lothrechte Stellung hat. Den die Röhren tragenden Arm lasse ich jetzt um die Mittelaxe drehbar machen, damit man leicht bald die eine bald die andere Röhre benutzen kann. Soll er fest stehen, so dreht man eine in dem Mittelstücke seitlich angebrachte Schraube an. Auf der Zeichnung fehlt diese Schraube. — Ein ähnlicher Halter mit messingener Klemme ist in Fig. 17 dargestellt.

Soll die Quetschhahn-Bürette frisch gefüllt werden, so taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und saugt am oberen Ende, so dass ein wenig Flüssigkeit eindringt, jedenfalls so viel, dass sie bis in das Bürettenrohr reicht. Man schliesst jetzt den Quetschhahn und giesst die Bürette so weit voll, dass die Flüssigkeit etwas über der oberen Marke steht. Nachdem man sich nun von der verticalen Stellung der Bürette überzeugt hat, lässt man Flüssigkeit ab bis zur oberen Marke. Die Bürette ist jetzt vorgerichtet zum Gebrauche. Hat man so viel Flüssigkeit aus derselben auslaufen lassen, bis der gewünschte Zweck erreicht ist, so lässt man die Bürette einige Minuten

stehen, bis die Flüssigkeit von den Wandungen der Röhre gehörig abgelaufen und das Niveau constant geworden ist, und liest alsdann ab. Die genannte Maassregel ist ganz und gar nothwendig, wenn die Abmessungen genau ausfallen sollen; denn nimmt man auf dieses Zusammenlaufen der Flüssigkeit nicht Rücksicht, so fällt ein Versuch, bei dem man langsam zusetzt (bei dem also die Flüssigkeit an und für sich Zeit hat, abzulaufen), ein wenig anders aus als einer, bei welchem man den Haupttheil der titrirten Flüssigkeit rasch und nur die letzten Tropfen langsam zusetzt.

Fig. 17.



Von grosser Wichtigkeit ist die Art des Ablesens. Man hat dabei zunächst zu beobachten, dass das Auge mit dem Rande der Flüssigkeit in einer Ebene liegt, und sodann, dass man darin consequent ist, was man den Rand der Flüssigkeit nennt.

Hält man eine mit Wasser zum Theil gefüllte Bürette zwischen das Auge und eine hell beleuchtete Wand, so erscheint die Oberfläche, wie es Fig. 18 (a. f. S.) darstellt, hält man dicht hinter die Röhre ein gut beleuchtetes Blatt weisses Papier, so erscheint sie, wie es Fig. 19 (a. f. S.) zeigt. Im einen wie im anderen Falle liest man an der unteren Grenzlinie der schwarzen Zone ab, weil diese sich am schärfsten erkennen lässt. — Fr. Mohr empfiehlt folgende Vorrichtung zum Ablesen. Man klebt auf steifes, recht weisses Papier einen breiten Streifen recht schwarzes Papier, hält dasselbe beim Ablesen dicht hinter die Bürette und zwar so, dass die Grenzlinie zwischen weiss und schwarz 2 bis 3 Mm. unter dem unteren Rande der dunklen Zone sich befindet, so wie es Fig. 20 (a. f. S.) darstellt, und liest alsdann am unteren Rande der schwarzen Zone ab. — Man muss dabei nur sehr darauf achten, das Papier ein Mal zu halten wie das andere Mal, denn schiebt man dasselbe tiefer, so rückt der untere Rand der schwarzen Zone hinauf. Ich für meine Person bediene mich dieser Art des Ablesens nicht, sondern ziehe eine Beleuchtung vor, welche mir den Flüssigkeitsspiegel so erscheinen lässt, wie ihn Fig. 18 zeigt.

Will man allen Unsicherheiten beim Ablesen begegnen, so bedient

man sich des **Erdmann'schen** Schwimmers*). Fig. 21 zeigt eine mit

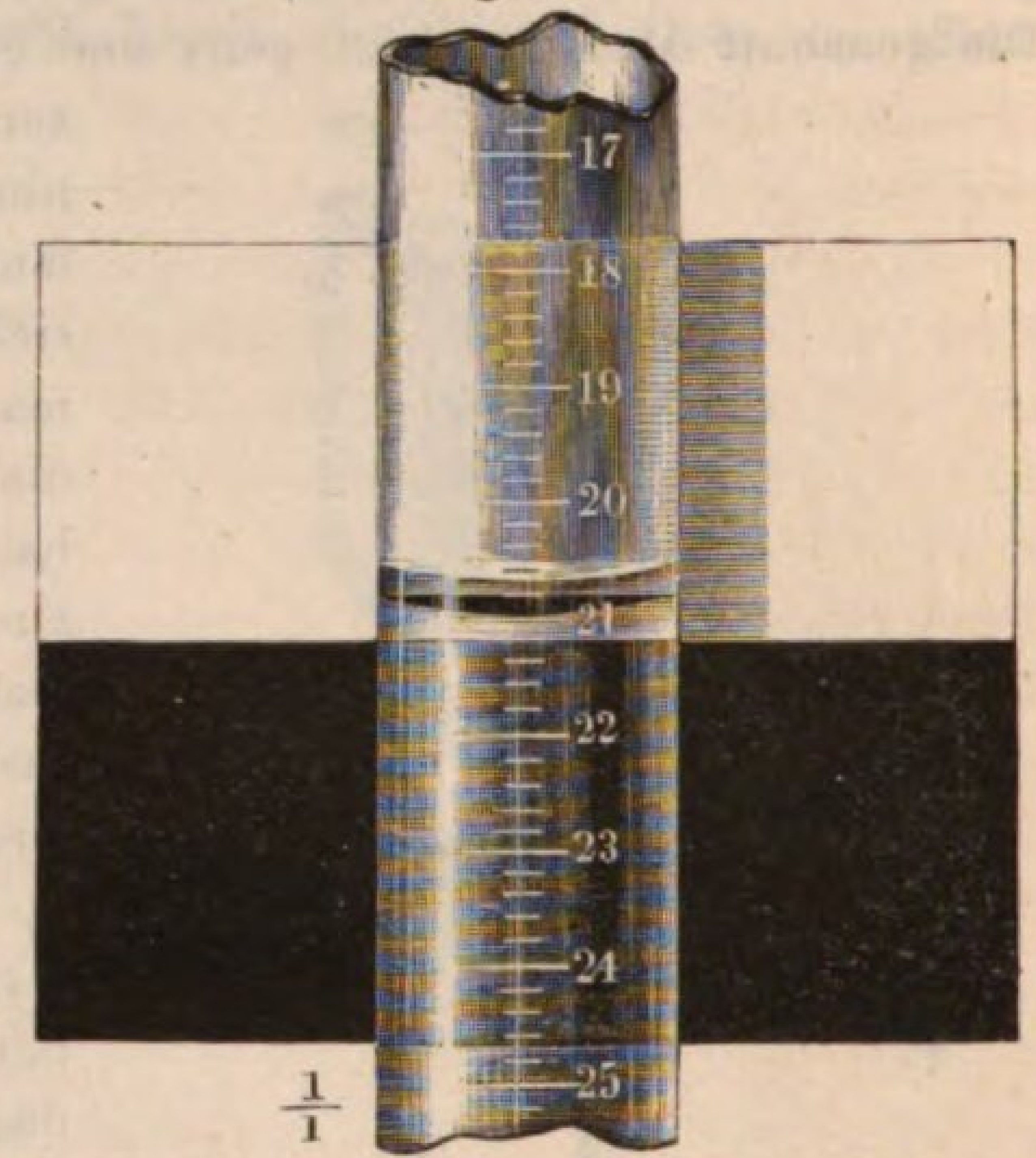
Fig. 18.



Fig. 19.



Fig 20.



einem solchen versehene Bürette. Man liest alsdann stets den Grad an der Bürette ab, welcher mit dem in der Mitte des Schwimmers angebrachten Kreis zusammenfällt. — Der Schwimmer muss der Weite der Bürette so angepasst sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, beim Ablaufen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankungen herabsinkt und, wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Bürette niedergedrückt worden ist, langsam wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muss, nöthigenfalls durch etwas eingeschmolzenes Quecksilber, so regulirt sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, die Flüssigkeit mit seinem oberen Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Ein weiteres wesentliches Erforderniss des Schwimmers ist, dass die Axe desselben mit der des Bürettenrohres möglichst genau zusammenfällt, so dass die Theilstriche der Bürette mit der Kreislinie des Schwimmers stets parallel sind.

Fig. 21.



Die Prüfung der Büretten vollführt man am einfachsten so, dass man in ein genau gewogenes Kölbchen 10 CC. Wasser von 16° C. abfliessen lässt, dieses wägt, — wieder 10 CC. abfliessen lässt, neuerdings wägt u. s. w. Bei einer richtigen Bürette müssen 10 CC. Wasser von 16° C. 9,990 Gramm wiegen. Schwankungen bis zu 0,010 Gramm sind zu übersehen, denn

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 71, S. 194.

solche Differenzen erhält man bei wiederholtem Abmessen der oberen 10 CC. einer und derselben Bürette, auch wenn man sich die grösste Mühe im Ablesen giebt. Wendet man Büretten mit Schwimmer an, so stimmen dagegen die Wägungen viel genauer überein und die Differenzen betragen bei 10 CC. nicht mehr als 0,002 Grm.

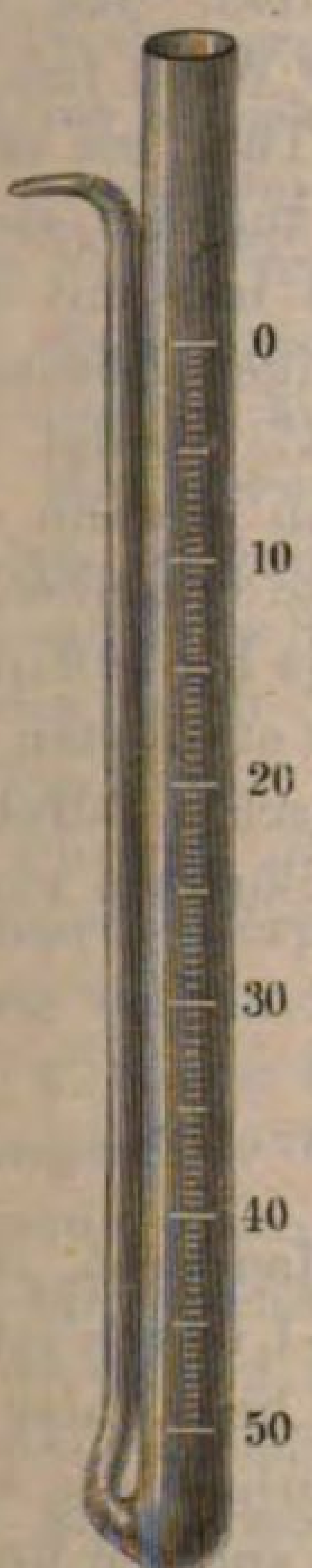
Die Quetschhahnbürette ist unstreitig die beste und bequemste von allen und verdient daher bei sämmtlichen Flüssigkeiten angewandt zu werden, bei denen Berührung mit Kautschuk ohne Nachtheil ist. Von den bis jetzt bei der Maassanalyse gebräuchlichen Lösungen kann nur die des übermangansauren Kalis Berührung mit Kautschuk nicht ertragen. Eine gute Anleitung zum Calibriren der Quetschhahnbüretten hat Scheibler gegeben*).

§. 22.

II. Die Gay-Lussac'sche Bürette.

Dieselbe ist in Fig. 22 dargestellt, und zwar in der Form, welche mir als die beste erscheint. Ich lasse gewöhnlich auch von diesen Büretten zwei Sorten anfertigen, eine zu 50 CC., eingetheilt in halbe Cubikcentimeter, und eine zu 30 CC., eingetheilt in $^1/_{10}$ CC. Die erstere hat eine Länge von etwa 33 Centimeter, der eingetheilte Theil ist ungefähr 25 Centimeter lang; die weite Röhre hat einen Durchmesser im Lichten von 15 Mm., die enge von 4 Mm.; letztere ist vorn allmählich verengt bis zu 2 Mm. im Lichten. Die in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte 30 CC. Bürette hat eine Länge des graduirten Theiles von etwa 28 Centimeter und somit einen Durchmesser im Lichten von etwa 11 Mm.

Fig. 22.



Beim Gebrauch halte ich die Büretten mit der linken Hand und stütze ihr hinteres Ende ein wenig an die Brust. Es gelingt so sehr leicht, das Auströpfeln ganz nach Belieben zu reguliren, namentlich wenn man noch ein schwaches Drehen der Bürette um ihre Längsaxe zu Hülfe nimmt, so dass die Ausflussspitze bald mehr senkrecht, bald mehr wagerecht steht. Ich lasse die Flüssigkeit gewöhnlich während eines Versuches niemals im engen Rohre zurückfliessen, weil man dann meist einige Mühe hat, dieselbe wieder zum Auströpfeln zu bringen, in Folge der Luftblase, die sich zwischen der Flüssigkeit und dem in der Oeffnung der Ausflussspitze hängenden Tropfen bildet.

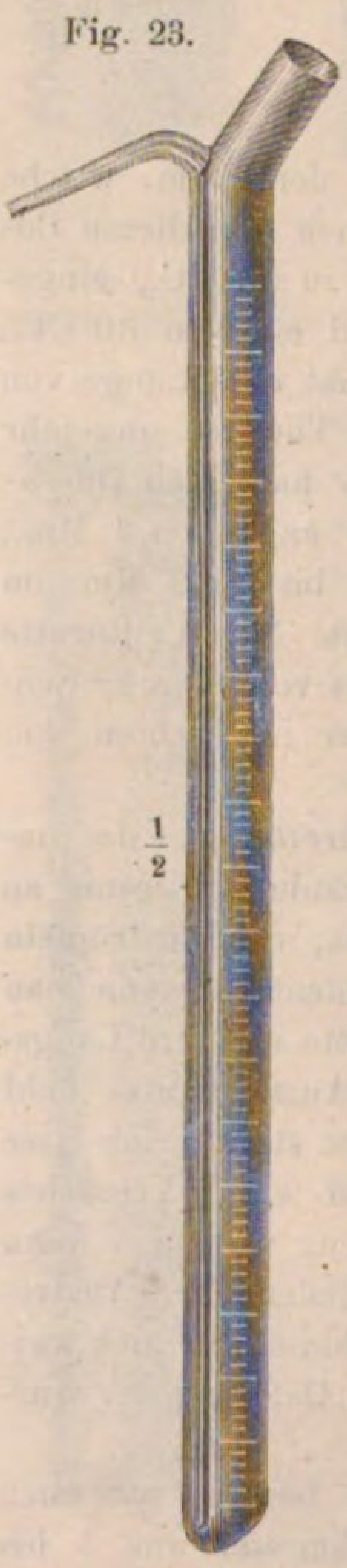
Um den Büretten einen festen Stand zu geben, bediene ich mich einer massiven Holzscheibe von 10 bis 12 Cm. Durchmesser und 5 bis

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 76, S. 177.

6 Centimeter Höhe, in welcher dem unteren Theile der Büretten entsprechende Höhlungen eingebohrt und eingestemmt sind. Es scheint mir dies bequemer, als wenn man die Büretten in einen Holzfuss einkittet.

Um der Mühe überhoben zu sein, die Flüssigkeit aus der Bürette wieder zum Auströpfeln zu bringen, wenn sich vorn ein Tropfen gebildet hat und Luft eingeschlossen ist, kann man, wie dies auch Mohr vorgeschlagen hat, oben in die weite Röhre einen Kork einsetzen, der ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt. Stülpt man darüber ein Stück Kautschukschlauch und bläst stärker oder gelinder in denselben, so kann man aus der mässig geneigten Bürette das Ausfliessen oder Auströpfeln ebenfalls ganz nach Belieben reguliren. — Dass man statt mit dem Munde auch mit Hülfe eines Kautschukballons blasen kann, versteht sich leicht. Dem letzteren gibt man eine kleine runde Oeffnung, durch welche er nach dem Zusammendrücken Luft einsaugt. Beim Zusammendrücken schliesst man diese Oeffnung mit dem Finger (Hervé-Mangon*).

Fig. 23.



Das Ablesen des Flüssigkeitsstandes wird bei den in Rede stehenden Büretten genau so vorgenommen, wie bei den Quetschhahn-Büretten. Ich lege solche jedoch gern an eine senkrechte Wand fest an, sei es an eine hell beleuchtete weisse Thür, sei es an eine Fensterscheibe, um der Bürette zugleich sicher lothrechte Stellung zu geben. Wenn man mit concentrirteren und somit undurchsichtigen Lösungen von übermangansaurem Kali arbeitet, erleidet das Ablesen eine Veränderung, indem man alsdann den oberen Rand der Flüssigkeit als Grenze derselben zu betrachten hat. Man liest in dem Falle bei auffallendem Lichte und weissem Hintergrunde am besten ab.

Die Prüfung der Gay-Lussac'schen Büretten nimmt man wie die der Quetschhahn-Büretten vor.

§. 23.

III. Die Geissler'sche Bürette.

Sie ist in Fig. 23 dargestellt. Man sieht, dass die enge Röhre, welche bei der Gay-Lussac'schen Bürette ausserhalb des weiten Rohres liegt, hier in demselben angebracht ist. Der ausserhalb des weiteren Rohres sich befindende Theil des engeren Röhrchens ist stark im Glase, während der in dem Rohre liegende bei gleicher innerer Weite ganz dünn in der Wandung ist.

*) Rép. chim. appliquée I. 68; Abbildung daselbst 98.

Diese Bürette zeichnet sich so durch ihre bequeme und sichere Handhabung wie durch geringe Zerbrechlichkeit aus. Ich arbeite sehr gern damit.

In Betreff des Ablesens und der Prüfung gilt das oben Gesagte.

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

§. 24.

1. Die Auswahl der Substanz.

Ehe man zur quantitativen Analyse eines Körpers schreitet, kann man nicht sorgfältig genug überlegen, ob auch der erwünschte Erfolg wirklich erreicht ist, wenn man die Menge eines jeden einzelnen Bestandtheiles des vorliegenden Körpers kennt. — Nur zu häufig wird dieser erste Punkt vernachlässigt und somit auch durch die sorgfältigste Analyse statt einer richtigen eine falsche Vorstellung erweckt. Es bezieht sich dies wie auf wissenschaftliche, so auf technische Untersuchungen.

Man verwende daher bei Mineralien, deren Constitution durch die Analyse festgestellt werden soll, die grösste Sorgfalt darauf, Gangart und eingesprengte Substanzen zu entfernen, schaffe zuerst äusserlich Anhängendes durch Abreiben oder Abwaschen weg, zerschlage alsdann die in starkes Papier gewickelte Substanz auf einem Stahlambos und suche mit der Pincette die reinsten Stückchen aus, — künstlich darstellbare krystallisirte Körper reinige man durch Umkrystallisiren, Niederschläge durch vollständiges Auswaschen u. s. w. — Bei technischen Untersuchungen, z. B. der Ermittelung des Hyperoxydgehaltes eines Braunsteins, des Eisengehaltes in einem Eisensteine, ziehe man in Erwägung, ob die zu untersuchenden Proben auch soweit möglich dem mittleren Durchschnitt der herausgeförderten oder zu fördernden Erze entsprechen; denn was würde es dem Käufer einer Braunsteingrube nützen, den Gehalt eines ausgewählten, vielleicht besonders reinen Stückes zu kennen etc.

Man ersieht leicht, dass sich in Betreff der Wahl der Substanz allgemein gültige Regeln nicht geben lassen; man muss vielmehr in jedem einzelnen Falle einerseits die Substanz genau prüfen, namentlich auch unter dem Mikroskope oder mit der Lupe betrachten, andererseits den Zweck der Untersuchung klar ins Auge fassen und dann die geeigneten Maassregeln ergreifen.

§. 25.

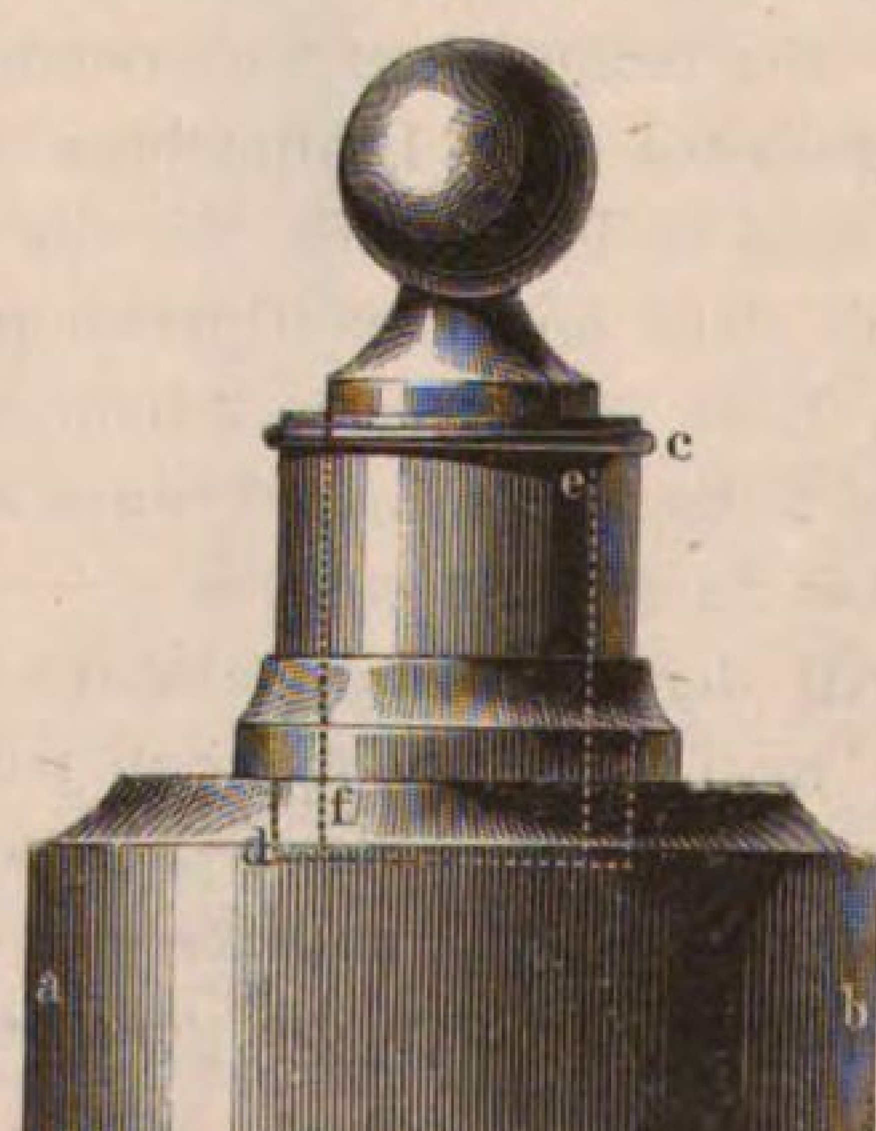
2. Die mechanische Zertheilung.

Um einen Körper zur Analyse vorzubereiten, um ihn der Einwirkung von Lösungs- oder Aufschliessungsmitteln zugänglich zu machen, ist in der Regel die erste und wesentlichste Bedingung, denselben in einen Zustand feiner Zertheilung überzuführen. Indem man hierdurch dem Lösungsmittel viele Berührungspunkte bietet und den hindernden Einfluss der Cohäsionskraft nach Möglichkeit beseitigt, erfüllt man alle Bedingungen, welche erfordert werden, wenn eine Lösung vollständig und schnell zu Stande kommen soll.

Je nach der Natur der Körper sind die Mittel verschieden, deren man sich bedient, um den genannten Zweck zu erreichen. In vielen Fällen genügt es, die Substanzen zu zerstossen oder zu zerreiben, in anderen hingegen ist es erforderlich, das durch Reiben erhaltene Pulver durch Beuteln oder Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen.

Das Stossen und Reiben geschieht in Mörsern oder Reibschalen. Als erste Regel ist dabei festzuhalten, dass das Material des Mörsers oder der Reibschale weit härter sein muss, als die zu pulvernde Substanz, damit letztere nicht, oder zum mindesten so wenig als möglich, mit Bestandtheilen jener verunreinigt werde. So kann man sich zum Zerreiben von Salzen, überhaupt von weniger harten Körpern, der Reibschalen von Porzellan bedienen, zum Pulvern härterer Substanzen aber (zum Zerreiben der meisten Mineralien) sind Reibschalen von Achat, Chalcedon oder Feuerstein unentbehrlich. Man zerschlägt alsdann in der Regel die grösseren Stücke zuerst, mehrfach in Schreibpapier eingewickelt, auf einer Stahl- oder auch Eisenplatte mittelst eines Hammers, und reibt alsdann das gröbere Pulver in kleinen Portionen in dem Achatmörser, bis es in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist.

Fig. 24.



Bei Mineralien, von denen man nur wenig hat, überhaupt wenn Verlust vermieden werden soll, bedient man sich zum Zerstossen eines Stahlmörsers, Fig. 24. *ab* und *cd* sind die zwei leicht auseinander zu nehmenden Theile des Mörsers. Die zu zerstossende, wo möglich schon in kleine Stückchen zerschlagene Substanz bringt man in die cylindrische Höhlung des letzteren *cf*. Als Pistill dient ein in die Höhlung passender Stahlcylinder. Bei der Operation stellt man den Mörser auf eine feste

Unterlage und führt mit einem Hammer wiederholt senkrechte Schläge auf das Pistill, bis der Zweck erreicht ist.

Sehr schwer zerstossbare Mineralien können, wenn sie in der Glühhitze keinen wesentlichen Bestandtheil verlieren und an Wasser nichts abgeben, dadurch zum Zerkleinern vorbereitet werden, dass man sie zum heftigen Glühen erhitzt, dann plötzlich in kaltem Wasser abkühlt und endlich nochmals glüht.

Bei dem Ankauf von Achatmörsern sehe man darauf, dass sie keine fühlbaren Sprünge oder Vertiefungen haben. Geringe, unfühlbare Sprünge machen die Reibschalen zwar weniger dauerhaft, im Uebrigen aber nicht unbrauchbar.

In Säuren unlösliche Mineralien, welche auf trockenem Wege aufgeschlossen werden sollen, müssen, wenn man auf vollständige Zersetzung rechnen will, besonders fein zertheilt werden. Es ist dies durch Abreiben mit Wasser, Schlämmen oder Beuteln zu erreichen. Die beiden ersten Operationen sind nur bei Substanzen zulässig, die von Wasser gar nicht angegriffen werden. Man muss in Betreff dieses Punktes offenbar scrupulöser sein, als man es bisher war; denn Substanzen, welche man gewöhnlich als unlöslich in Wasser betrachtet, werden, wenn sie fein zertheilt sind, stark davon angegriffen; so löst z. B. Wasser, auf fein gepulvertes Glas wirkend, selbst in der Kälte rasch 2 bis 3 Procent desselben auf (Pelouze, Compt. rend. T. XLIII, p. 117 — 123); — so gibt fein zerriebener Feldspath, Granit, Trachyt, Porphyr an Wasser etwas Alkali und Kieselsäure ab (H. Ludwig, Archiv der Pharm. 91. 147).

Das Abreiben mit Wasser geschieht, indem man zu dem in der Reibschale befindlichen Pulver etwas Wasser setzt und die breiartige Masse so lange reibt, bis kein Laut mehr hörbar ist. Schneller erreicht man dieses Ziel, wenn man die letztere Operation nicht im Mörser, sondern auf einer Achat- oder Feuerstein-Platte vornimmt und mit einem Läufer reibt. Man spült alsdann mit der Spritzflasche in eine halbkugelförmige glatte Porzellanschale, verdunstet das Wasser im Wasserbade und mischt den Rückstand aufs Sorgfältigste mit dem Pistill. (Man kann auch die breiartige Masse im Achatmörser eintrocknen lassen, doch muss dies bei ganz gelinder Wärme geschehen, weil derselbe sonst springen kann.)

Zum Behufe des Schlämmens spült man die mit Wasser aufs Feinste abgeriebene breiige Masse in ein Becherglas, rührt mit destillirtem Wasser an, lässt etwa eine Minute ruhig stehen und giesst alsdann die trübe Flüssigkeit von dem die gröberen Theile enthaltenden Bodensatze in ein zweites Becherglas ab. Der letztere wird wiederum gerieben, von Neuem geschlämmt u. s. w., bis endlich die ganze Masse in aufgeschlämmtes Pulver übergeführt ist. Die trübe Flüssigkeit lässt man stehen, bis das suspendirte Pulver sich zu Boden gesetzt hat, was meist

erst nach vielen Stunden der Fall ist, giesst das Wasser ab und trocknet das Pulver in dem Becherglase.

Das **Beuteln** geschieht auf folgende Weise: Man legt über ein etwa 10 Cm. hohes Pulverglas ein Stückchen feine, ausgewaschene, vollkommen trockene Leinwand, und drückt sie etwas in die Oeffnung, so dass ein kleiner Beutel entsteht. In diesen bringt man einen Theil des fein geriebenen Pulvers und bindet dann ein Stück weichen Kalbleders straff über die Oeffnung, so dass dies eine fest gespannte Decke über dem Beutel bildet. Durch fortgesetztes Klopfen mit der Hand gegen das Leder bewirkt man nun eine Erschütterung, die nach und nach das Pulver zum Durchstäuben durch die Oeffnungen der Leinwand bringt. Was auf dem Beutel zurückbleibt, wird von Neuem im Achatmörser fein gerieben und mit einer neuen Portion des Pulvers gesiebt, so dass sich zuletzt die ganze Menge desselben wohlgemischt und in Form feinen Staubes in dem Glase befindet.

Wendet man das Schlämmen oder Beuteln bei aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Substanzen an, so entsteht ein sehr bedeutender Fehler, wenn man das beim ersten Schlämmen oder Beuteln erhaltene Pulver allein zur Analyse verwendet, weil dies die leichter zerreiblichen Gemengtheile im Vergleich mit den schwieriger pulverisirbaren in weit grösserem Verhältnisse enthält, als die ursprüngliche Substanz. Man hat daher auch bei beiden Operationen sorgfältig darauf zu achten, dass kein Substanzverlust stattfindet, weil dieser sich ungleichmässig auf die verschiedenen Partien vertheilen kann.

Wenn es sich darum handelt, den mittleren Gehalt eines nicht völlig gleichförmigen Körpers, also z. B. eines Eisenerzes etc. zu ermitteln, so verwandelt man zuerst eine grössere, den mittleren Durchschnitt darstellende Portion in gröbliches Pulver, mengt dies gleichförmig, verwandelt alsdann einen Theil des gröblichen Pulvers in feineres, mengt wieder gleichförmig und führt endlich den zur Analyse erforderlichen Antheil in ganz feines Pulver über. Zum Zerschlagen und gröblichen Pulvern grösserer Erzproben etc. empfiehlt sich am meisten ein Stahlambos. — Der, welcher in meinem Laboratorium gebraucht wird, besteht aus einer 28 Centimeter hohen, 26 Centimeter im Durchmesser haltenden Holzsäule, in welche eine Stahlplatte von 20 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Dicke zur Hälfte eingelassen ist. Um dieselbe wird ein Messingring von 5 Centimeter Höhe gesetzt. Der gut verstählte Hammer hat an der Schlagfläche 5 Centimeter Durchmesser. Ein solcher Ambos empfiehlt sich namentlich dadurch, dass die Stahlflächen sehr leicht blank gescheuert werden können. — Zum Verwandeln des gröberen Pulvers in feineres bedient man sich zweckmässig einer glatt ausgedrehten, mörserartigen Reibschale von Stahl von etwa 130 Mm. oberem Durchmesser und 74 Mm. Tiefe der Höhlung, — das letzte Feinreiben wird in der Achatreibschale vorgenommen.

§. 26.

3. Das Trocknen.

Bei jedem Körper, den man quantitativ analysiren will, muss man einen bestimmten Ausgangspunkt für die Analyse haben, man muss den Körper in einem bestimmt charakterisirten Zustande zur Analyse verwenden, in einem Zustande, in welchem man ihn immer wieder erhalten kann. — Die wesentlichen Bestandtheile der zu analysirenden Körper sind nun in der Regel von einem unwesentlichen begleitet, nämlich von einer grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches die Substanzen entweder in ihren Lamellen einschliessen, das ihnen von der Bereitung noch anhängt, oder welches sie aus der Luft angezogen haben. Es ist ersichtlich, dass wir von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen können, wenn wir nicht zuerst diese veränderliche Menge Wasser hinweggeschafft haben. Die meisten festen Körper müssen demnach getrocknet werden, ehe man sie zur Analyse verwendet.

Diese Operation ist für die Richtigkeit der Resultate von grösster Wichtigkeit; man kann sagen, dass ein sehr grosser Theil der bei Analysen vorkommenden Differenzen daher rührt, dass die Körper in verschiedenem Zustande der Trockenheit angewendet werden.

Viele Körper enthalten, wie bekannt, Wasser, welches ihnen entweder als zu ihrer Constitution gehörig oder als Krystallwasser eigenthümlich ist. Im Gegensatze zu diesem wollen wir das veränderliche, anhängende oder mechanisch eingeschlossene Wasser, auf dessen Entfernung sich das Trocknen in dem Sinne, der uns hier vor Augen schwebt, allein bezieht, Feuchtigkeit nennen.

Als Zweck beim Trocknen ist also festzuhalten, dass man alle Feuchtigkeit entfernen muss, ohne gleichzeitig gebundenes Wasser oder irgend einen anderen Bestandtheil des Körpers hinwegzunehmen. Wenn wir demnach einen Körper trocknen wollen, müssen wir seine Eigenschaften im trockenen Zustande mit Sicherheit kennen, wir müssen wissen, ob er beim Glühen, ob er bei 100°, ob er in getrockneter Luft, oder gar schon in Berührung mit der Atmosphäre Wasser oder sonstige Bestandtheile verliert. Aus diesen Daten lässt sich alsdann für jede Substanz die zweckmässigste Art des Trocknens abnehmen. — Die getrockneten Substanzen bringt man sogleich in fest zu verschliessende Gefässe; in der Regel in auf einer Seite zugeschmolzene grössere oder kleinere Glasröhren von hinlänglicher Wandstärke, so dass sie mit glatten Korken fest verschlossen werden können. Die Korke überzieht man zweckmässig mit Stanniol.

a. Körper, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft Wasser verlieren, z. B. Glaubersalz, krystallisirtes

kohlensaures Natron etc. — Sie sind daran leicht zu erkennen, dass sie an der Luft liegend erst matt und trübe werden und endlich ganz oder theilweise zu einem weissen Pulver zerfallen.

Bei diesen Körpern ist es schwieriger als bei vielen anderen, den Zweck des Trocknens ganz zu erreichen. Um es zu bewerkstelligen, presst man die zerriebenen Salze zwischen dicken Lagen feinen weissen Fliesspapiers unter ziemlich starkem Druck, und wiederholt dies so oft mit erneutem Papier, bis die letzten Blätter durchaus keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Es ist in der Regel zweckmässig, zwischen den einzelnen Pressungen nochmals zu zerreiben.

b. **Körper, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft, falls sie nicht ganz trocken ist, kein Wasser verlieren, welche aber in künstlich getrockneter Luft verwittern**, z. B. schwefelsaure Magnesia, Seignettesalz etc.

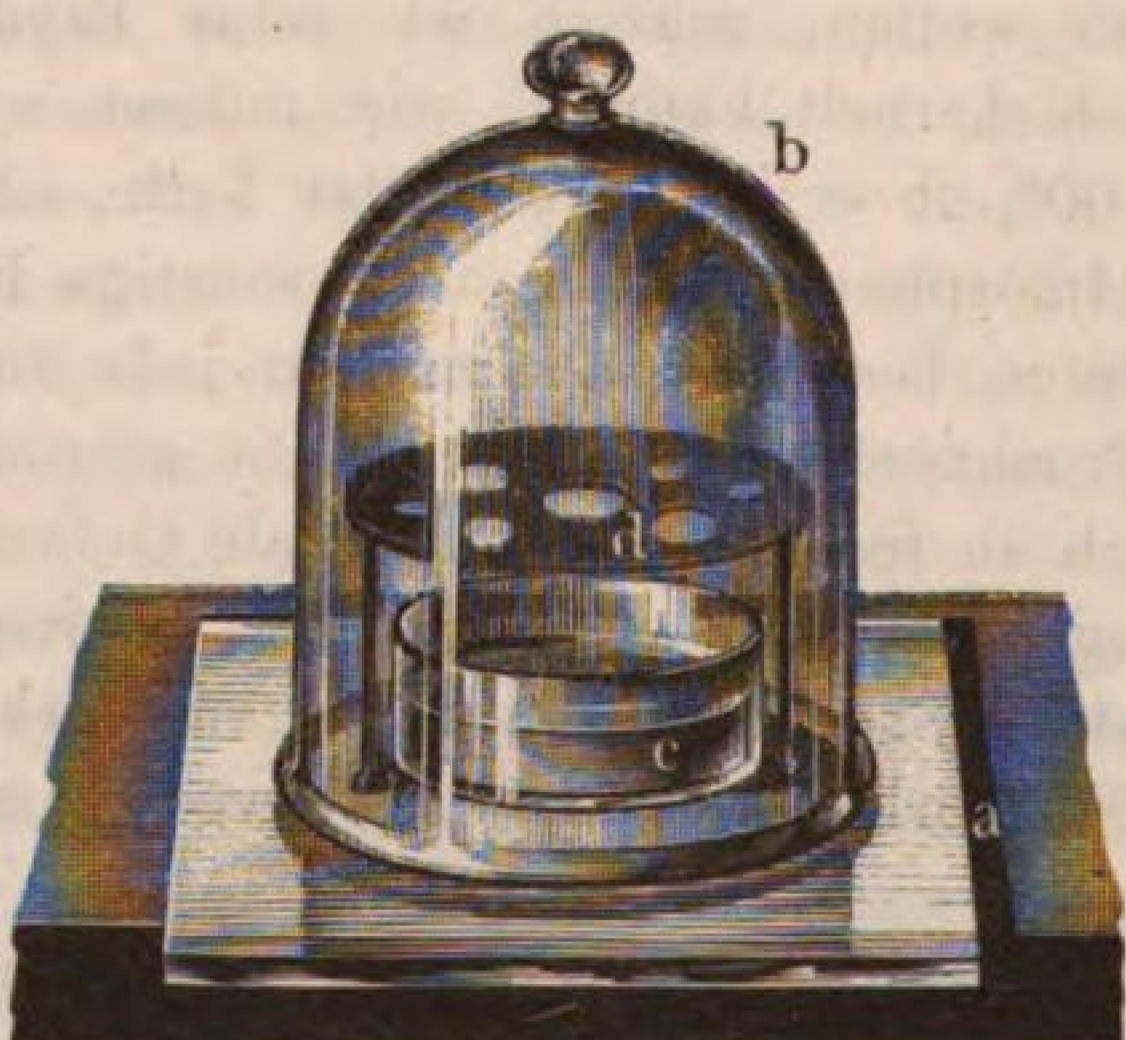
Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliesspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Ort liegen.

§. 27.

c. **Körper, welche in getrockneter Luft keine Veränderung erleiden, aber bei 100° Wasser verlieren**, z. B. weinsteinsaurer Kalk etc.

Man zerreibt sie fein, bringt sie in dünner Schicht auf ein Uhrglas oder in ein flaches Schälchen und stellt sie in einen durch Schwefelsäure trocken zu erhaltenden Luftraum. Man bewerkstelligt dies gewöhnlich in einem der folgenden Apparate, die den Namen **Exsiccatoren** führen und ausser zu dem genannten Zwecke namentlich auch noch dazu dienen, heisse Tiegel, Schälchen etc. in trockener Luft erkalten zu lassen.

Fig. 25.



In Fig. 25 ist *a* eine ebene, am besten matt geschliffene Glasplatte, *b* eine unten matt geschliffene Glocke, welche am Rande mit Talg bestrichen wird, *c* ein flaches Glas mit concentrirter Schwefelsäure, *d* eine Scheibe von Eisenblech, welche auf drei Füssen ruht und mit runden Oeffnungen von verschiedener Weite versehen ist, auf welche die die Substanz enthaltenden Uhrgläser, erkaltende Tiegel oder dergl. gestellt werden.

In Fig. 26 ist *a* ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes, zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, *b* eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, *c* ist ein gebogener Bleidraht, auf welchem das Uhrglas mit der Substanz ruht.

Fig. 26.

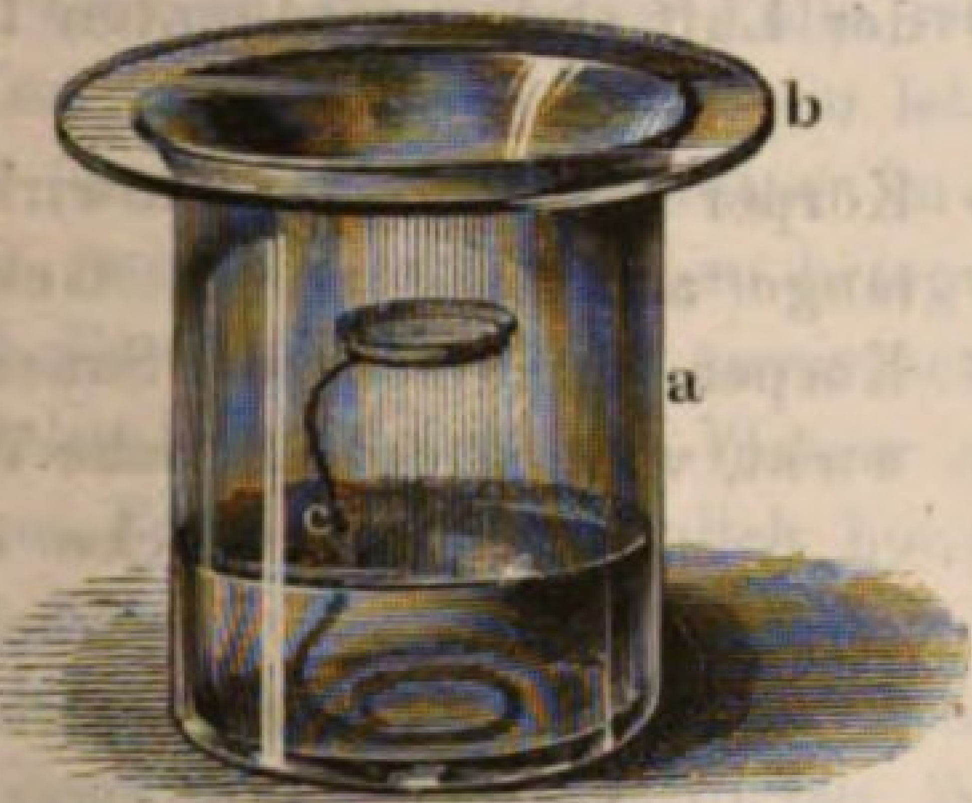


Fig. 27.

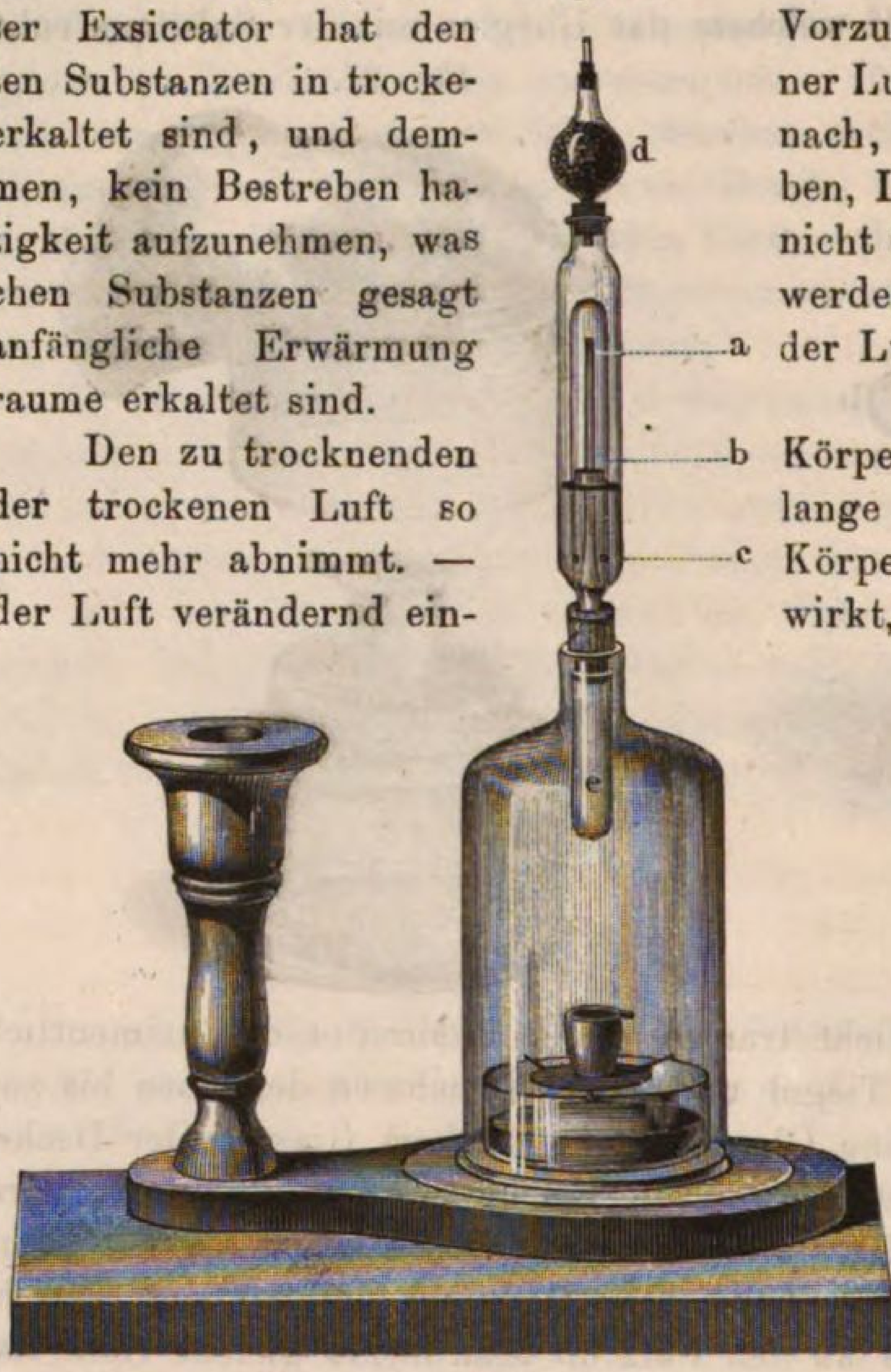


Fig. 27 stellt einen leicht transportablen Exsiccator dar, namentlich zur Aufnahme erkaltender Tiegel und zum Mitnehmen derselben bis zur Wage bestimmt. Er ist eine Glasdose von starkem Glase. Der Deckel muss luftdicht aufgeschliffen sein. Die Fläche, wo er anschliesst, wird mit Talg bestrichen. Der Durchmesser meiner Dosen ist aussen 105 Mm., die Wandungen sind 6 Mm. dick. Die Oeffnung hat 80 Mm. Durchmesser, die Büchse ist bis an den Falz 65 Mm. hoch, gleiche Höhe hat der Deckel. Die Höhe des etwas konisch geschliffenen Falzes beträgt 15 Mm. — In die Oeffnung passt genau ein mit einem innen anschliessenden Falze versehener Messingring, dessen oben aufliegender Rand nicht über die Glaswand hervorragen darf. An ihm befestigt ist das Dreieck von Eisen — besser Platindraht, in welches die Tiegel etc. gestellt werden.

Fig. 28 a. f. S. stellt den von A. Schrötter construirten Exsiccator dar; er gestattet der Luft, welche sich ausdehnt, sobald heisse Tiegel in den Exsiccator gebracht werden, Austritt, zunächst durch das Röhrchen *a*, sodann durch die beiden an *b* unten zur Seite angebrachten Oeffnungen. Die durch die in *c* enthaltene Schwefelsäure aufsteigenden Luftblasen entweichen endlich aus der mit Chlorcalcium gefüllten Kugel *d*. Erkaltet der Apparat, so dringt auf demselben Wege wieder Luft, und zwar vollkommen getrocknete, ein. Gehen keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure hindurch, so ist die Ausgleichung hergestellt. Das Röhrchen *e*, welches die untere Oeffnung des aufgesteckten Apparates

nicht luftdicht schliessen darf, weshalb der es haltende Kork mit Rinnen zu versehen ist, dient um etwa einmal durch *a* herabgerissene Schwefelsäure aufzufangen. *f* dient als Träger der Glocke. — Dieser Exsiccator hat den Vorzug, dass die in ihm erkalteten Substanzen in trockener Luft von herrschendem Drucke erkaltet sind, und demnach, aus dem Apparate genommen, kein Bestreben haben, Luft und mit dieser Feuchtigkeit aufzunehmen, was nicht in gleichem Grade von solchen Substanzen gesagt werden kann, die in einem durch anfängliche Erwärmung der Luft etwas verdünnten Luftraume erkaltet sind.

Fig. 28.



Den zu trocknenden Körper setzt man der Einwirkung der trockenen Luft so lange aus, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt. — Körper, auf welche der Sauerstoff der Luft verändernd einwirkt, werden auf ähnliche Weise unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet. — Körper, welche in trockener Luft zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, werden über gebranntem Kalk, welchem man etwas gepulverten Salmiak beigemischt hat, also in einer wasserfreien, ammoniakhaltigen Luft, getrocknet.

§. 28.

d. **Körper, welche bei 100° C. ihre Feuchtigkeit vollständig verlieren, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden,** z. B. Weinstein, Zucker u. s. w. Sie werden im Wasserbade getrocknet und zwar entweder ohne Mitwirkung eines trockenen Luftstromes oder, bei schwieriger zu trocknenden Substanzen oder wenn das Trocknen beschleunigt werden soll, mit gleichzeitiger Anwendung eines solchen.

Fig. 29.

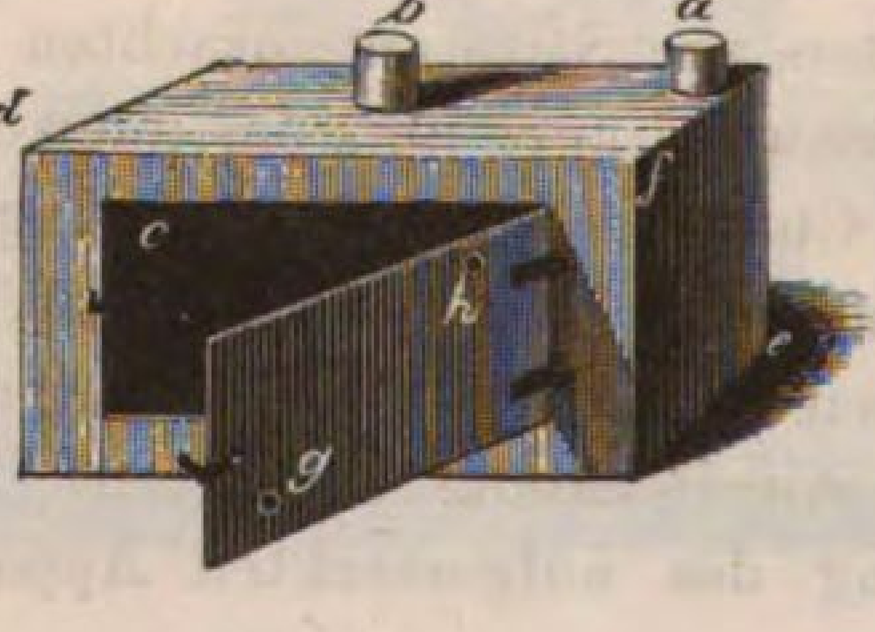


Fig. 29 stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weissblech, zweckmässiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann, mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede

ausführliche Auseinandersetzung überflüssig. Der innere Raum *c* ist auf fünf Seiten von der äusseren Hülle *de* umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher *g* und *h* haben zum Zwecke, Luftwechsel zu veranlassen, und erreichen denselben hinlänglich gut. Der äussere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung *b* ganz, die Oeffnung *a* hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchen eine Glasröhre eingepasst ist. Soll das Wasserbad über Kohlenfeuer erhitzt werden, so gibt man ihm von *d* nach *f* eine Ausdehnung von etwa 20 Cm., zum Erhitzen über der Gas-, Spiritus- oder Oellampe von etwa 13 Cm., im ersteren Falle ist das innere Schränkchen 17 Cm. tief, 14 Cm. breit, 10 Cm. hoch, im letzteren 10 Cm. tief, 9 Cm. breit, 6 Cm. hoch. — Um die Temperatur im Inneren, welche 100° C. nie ganz erreicht, wirklich auf 100° zu bringen, schliesst F. Rochleder (briefliche Mittheilung) *b* mit einem zweischenkeligen Rohre, dessen äusserer längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht. In *a* kommt in dem Falle eine hinlänglich hohe Trichterröhre, luftdicht eingesetzt in einen Kork. Ihr unteres Ende bleibt 1 Zoll vom Boden.

In grösseren analytischen Laboratorien wird gewöhnlich zum Behuf der Darstellung des destillirten Wassers den ganzen Tag über Wasser im Kochen erhalten. Ich gebe den Kesseln die Gestalt viereckiger, etwas länglicher Kasten, z. B. 120 Cm. lang, 60 Cm. breit, 24 Cm. hoch, lasse in die vordere Wand zwei Reihen solcher Trockenschränkchen, wie sie Fig. 29 zeigt, über einander einlöthen und gewinne dadurch so viele Schränkchen, dass fast jeder Praktikant ein besonderes benutzen kann. Den meisten Schränkchen gebe ich eine Breite und Tiefe von 11 bis 12 Cm. und eine Höhe von 8 Cm., einigen aber gebe ich grössere Breite und Tiefe, und zwar eine solche von 16 Cm., damit auch etwas grössere Schalen eingesetzt werden können.

Die zu trocknenden Substanzen kommen in der Regel auf Uhrgläsern in die dann zu verschliessenden Schränkchen. Während des Trocknens stellt man die Uhrgläser in einander, beim Wägen hingegen deckt man eins mit dem anderen. Ehe man sie auf die Wage stellt, müssen sie kalt geworden sein. Bei hygroskopischen Substanzen beugt man dem Umstande, dass die Substanzen beim Erkalten wieder Wasser anziehen, dadurch vor, dass man sehr gut schliessende Uhrgläser wählt, dieselben zwischen eine Klammer schiebt, welche sie fest gegen einander presst (Fig. 30), und sie sammt der darin getrockneten Substanz unter einer Glocke über Schwefelsäure (Fig. 25) erkalten lässt. — Diese letzteren Angaben haben allgemeine Geltung und werden daher bei der Beschreibung des Trocknens mit anderen Apparaten nicht wieder angeführt.

Fig. 30.



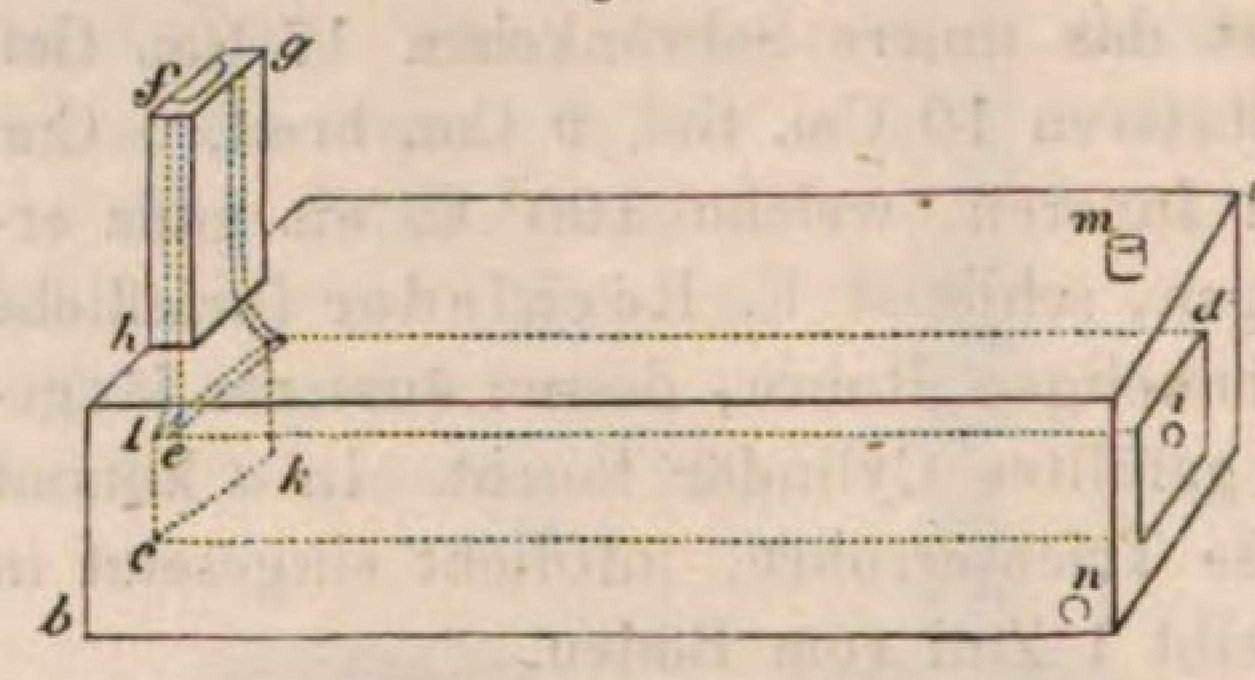
Die zum Gegeneinanderpressen der Uhrgläser dienenden Klammern,

welche man, wenn die Gewichtsabnahme beim Trocknen bestimmt werden soll, von Anfang an als zu den Uhrgläsern gehörig betrachtet und mitwägt, bestehen aus zwei etwa 10 Cm. langen und 1 Cm. breiten Streifen von dünnem Messingblech, welche auf einander gelegt und an den Enden auf eine Strecke von 5 bis 6 Mm. mit Schlagloth gut zusammengelöthet sind.

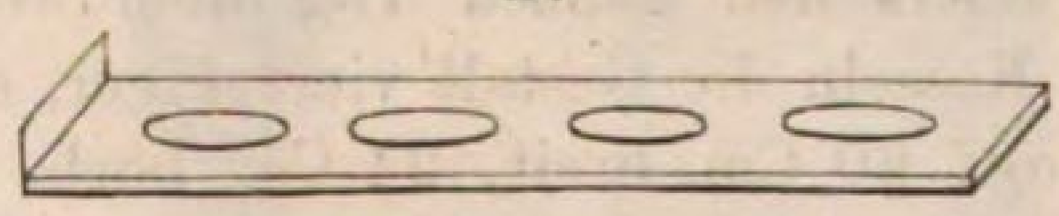
Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

Bei Fig. 31 A wird der Luftstrom bloss durch die Erwärmung der Luft bewirkt, daher die Anwendung dieses Apparates sehr bequem ist.

Fig. 31 A.



B.



ab ist ein Kasten von Kupfer- oder Weissblech, in welchem der Canal *cd* eingelöthet ist; mit diesem steht der aufsteigende Canal *ef* in Verbindung, welcher von der mit dem Kasten *ab* communicirenden Hülle *gh* auf drei Seiten umgeben ist. Diese Hülle ist oben nicht mit einer Oeffnung versehen. Bei *i* ist ein rundes, in den Canal führendes, mit einem Kork verschliessbares Loch, *lk* lässt sich mit einem in einem Falze laufenden, gut passenden Schieber verschliessen.

Beim Gebrauche wird durch die Oeffnung *m* die äussere Hülle mit Wasser halb angefüllt (die Oeffnung *n*, welche dazu dient, das Wasser abzulassen, ist mit einem Kork verschlossen) und dieses zum Kochen erhitzt. Die zu trocknenden Substanzen werden auf Uhrgläsern in die Höhlungen des in Fig. 31 B abgebildeten Schiebers gesetzt, dieser bei *lk* in den Canal eingebracht und der Canal alsdann durch das oben genannte vorzuschiebende Blech verschlossen.

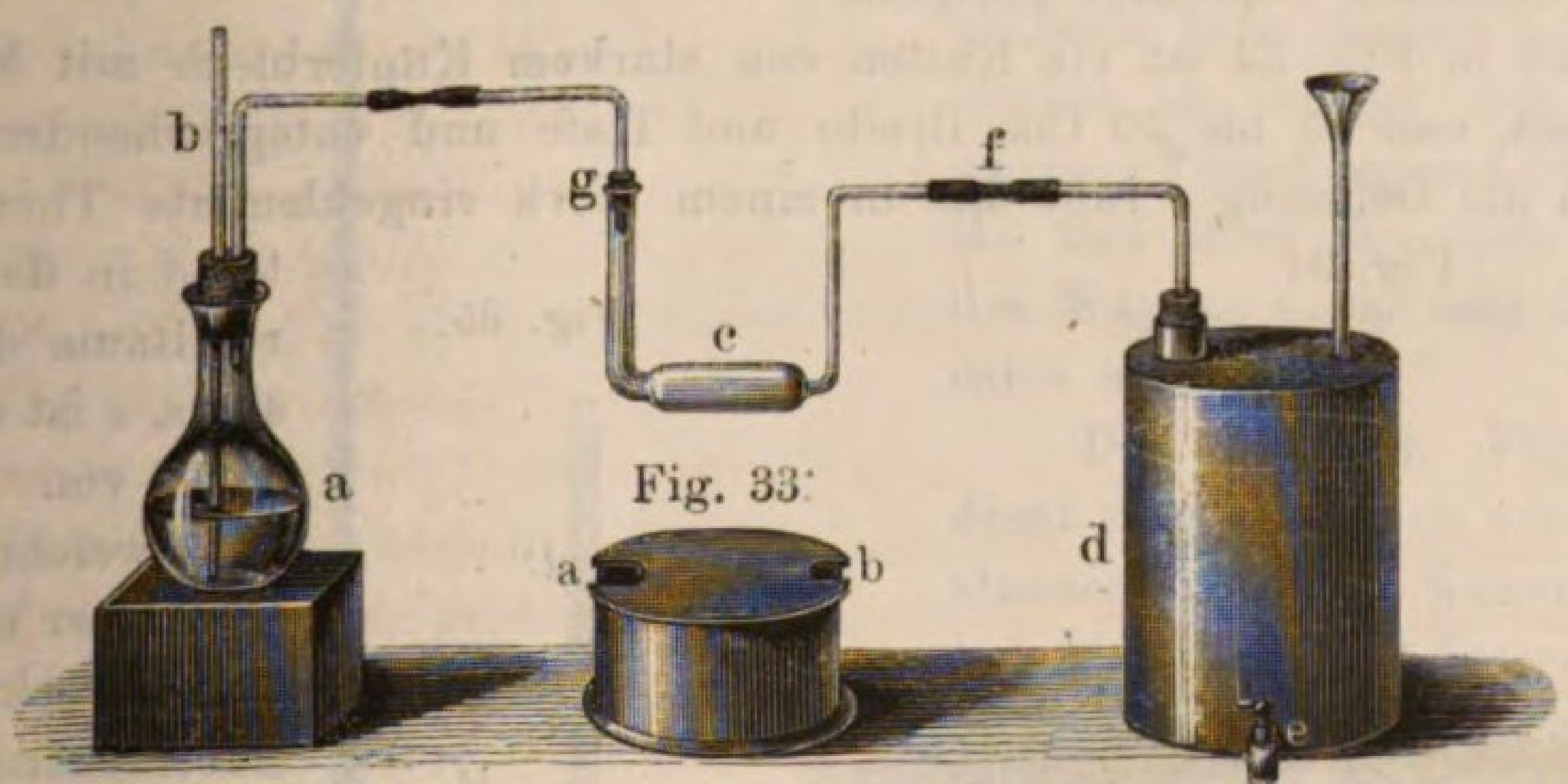
In dem durch ihn umgebenden Dampf erhitzten Schornsteine entsteht alsbald ein Strömen der erwärmten Luft nach oben, welches zur Folge hat, dass durch die Oeffnung *i* kalte Luft nachdringt, über die zu trocknenden Substanzen hinströmt und die verdunstende Feuchtigkeit mit hinwegführt.

Den nachtheiligen Umstand, dass die Substanzen durch die nachströmende kalte Luft immer etwas unter 100° erhalten werden, beseitigt man leicht, wenn man die Luft durch eine unter dem Canal seiner ganzen Länge nach angelöthete, hin- und zurückführende Röhre in diesen eintreten lässt. Die Luft ist alsdann schon auf 100° erhitzt, bevor sie mit den Substanzen in Berührung kommt. Es ist diese Röhre auf der Zeichnung weggelassen worden, um der Deutlichkeit letzterer keinen Eintrag zu thun. — Sehr zweckmässig kann man auch die Oeffnung *m* mit verschieden grossen, runden, in die Oberseite des Kastens geschnittenen und mit Deckeln verschliessbaren Ausschnitten vertauschen, auf die

man kleine Schalen zum Abdampfen aufsetzt. — Dem Apparat gibt man je nach Bedürfniss eine Länge von 20 bis 30 Cm., eine Tiefe von 15, eine Höhe von etwa 10 Cm. Der Canal sei 6 Cm. breit und 3 Cm. hoch. — Sollte man statt des durch den kleinen Schornstein bewirkten schwachen Luftstromes einen stärkeren wünschen, so bläst man mittelst eines Gasometers, eines Kautschukballons oder einer sonstigen Vorrichtung durch die Oeffnung *i* Luft ein, welche man durch Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr hat streichen lassen. — Wünscht man eine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers, so füllt man den (kupfernen) Apparat mit Oel und bestimmt die Temperatur durch ein Thermometer, welches man mit Hülfe eines Korks in die Oeffnung *m* steckt.

In Fig. 32 wird der Luftstrom durch ausfliessendes Wasser bewirkt. *a* ist ein zum dritten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kolben, *c* ein Glasgefäss (eine sogenannte Liebig'sche Trockenröhre), *d* ein Gefäss von Blech, bei *e* mit einem Hahn versehen, im Uebrigen so

Fig. 32.



eingerichtet, wie die Figur zeigt. — Fig. 33 ist ein kleiner Kessel von Weissblech, verschliessbar durch den mit den Ausschnitten *a* und *b* versehenen Deckel.

Beim Gebrauche kommt die zu trocknende Substanz in *c* und dieses in das Kesselchen, Fig. 33, in welchem über einer Gas- oder Spirituslampe Wasser zum Kochen erhitzt wird. *d* wird mit Wasser gefüllt, alsdann *c* durch den Kork *g* mit dem Kolben *a*, durch das Kautschukröhrchen *f* mit *d* verbunden. Oeffnet man jetzt den Hahn *e*, so dass das Wasser austropft, so dringt die Luft bei *b* ein, wird durch die Schwefelsäure entwässert und streicht alsdann trocken über die in *c* enthaltene erhitzte Substanz; diese war am Anfange sammt dem Glasgefässe *c* gewogen, sie wird nach dem Trocknen wieder in ihm gewogen und das Trocknen fortgesetzt, bis die letzten Wägungen nicht mehr differiren. — Da durch den Luftstrom die Substanz in *c* immer abgekühlt wird, so erreicht sie niemals wirklich 100°; es ist daher zuweilen zweckmässig, statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung in das Kesselchen zu bringen.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so trocknen in dem zuletzt genannten Apparate Substanzen am schnellsten. Für solche, welche bei 100° schmelzen oder zusammensintern, ist er jedoch nicht geeignet.

§. 29.

e. **Körper, welche bei 100° ihre Feuchtigkeit nicht vollständig oder erst nach sehr langer Zeit verlieren, die aber beim Glühen zersetzt werden.**

Zum Trocknen solcher wendet man Luft- oder Oelbäder oder auch Trockenscheiben an, und trocknet bei 110°, 120° C. und bei noch höheren Temperaturen, bald mit, bald ohne Luftstrom, bald im luftverdünnten Raum, bald in verdünnter Kohlensäure.

Fig. 34 und Fig. 35 sind Luftbäder von einfachster Construction, ersteres zum gleichzeitigen Trocknen mehrerer, letzteres zum Trocknen einer Substanz besonders geeignet.

ab in Fig. 34 ist ein Kasten von starkem Kupferblech mit Messing gelöthet, von 15 bis 20 Cm. Breite und Tiefe und entsprechender Höhe. Durch die Oeffnung *c* ragt das in einem Kork eingeklemmte Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Gas-, Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme*). Es gelingt leicht, die Hitze mit geringen Schwankungen constant zu erhalten. Zweckmässig ist es, um die Abkühlung von aussen möglichst zu beschränken, über

Fig. 34.

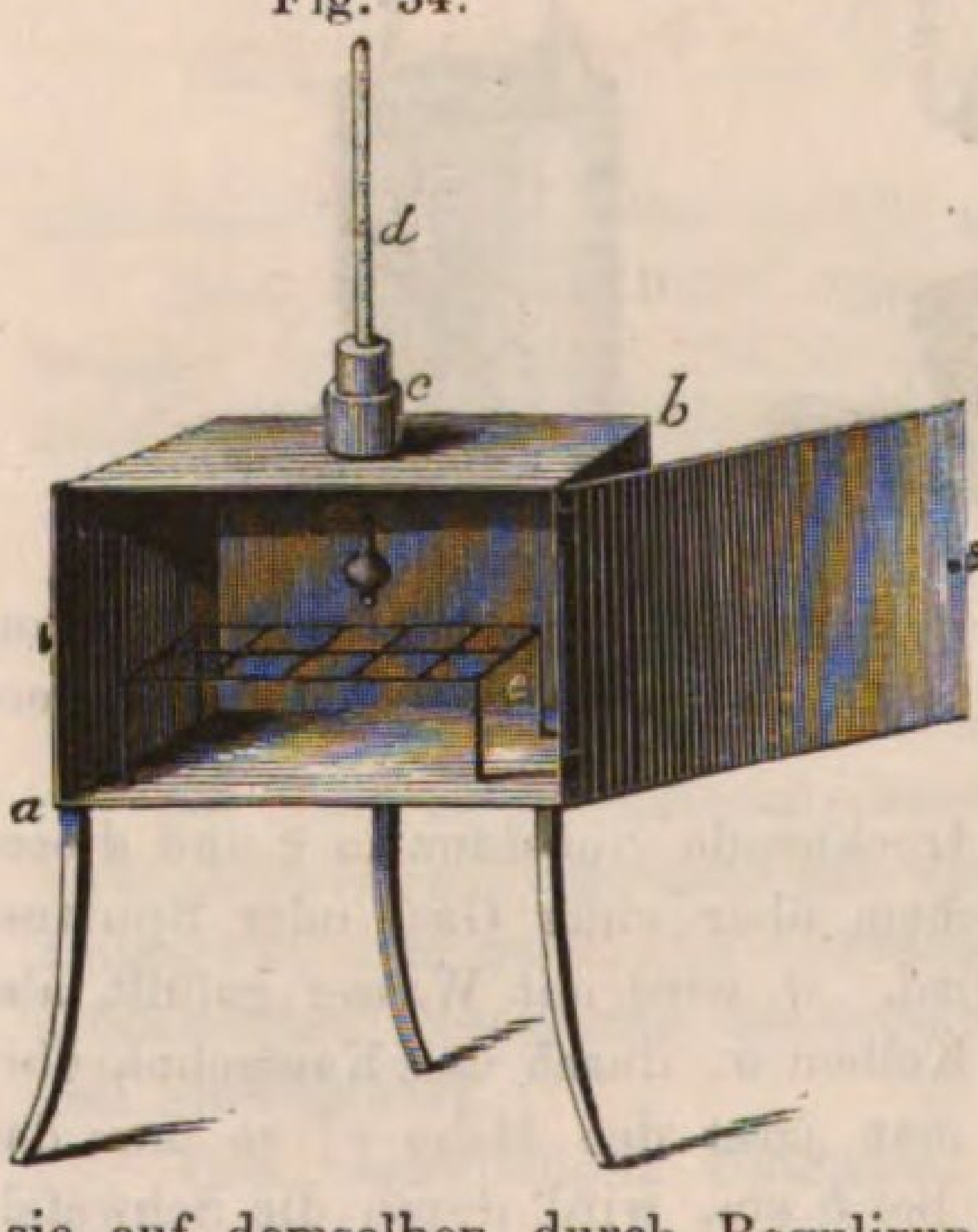
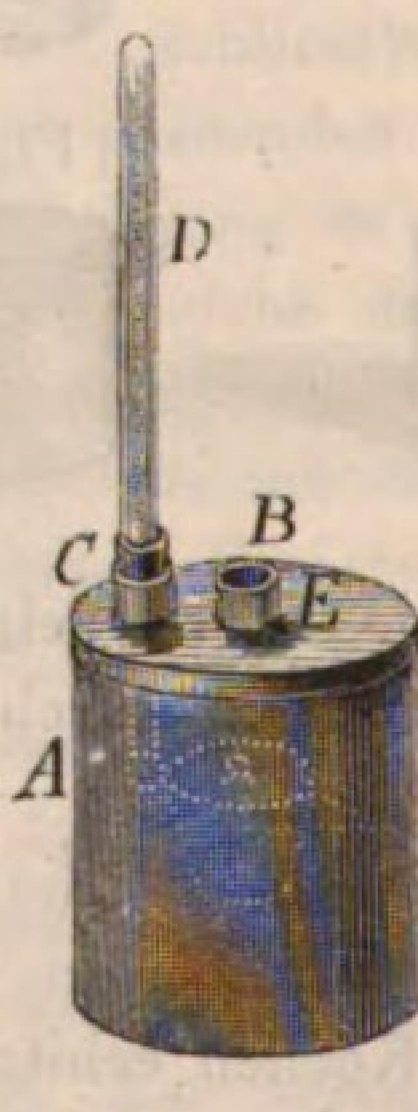


Fig. 35.

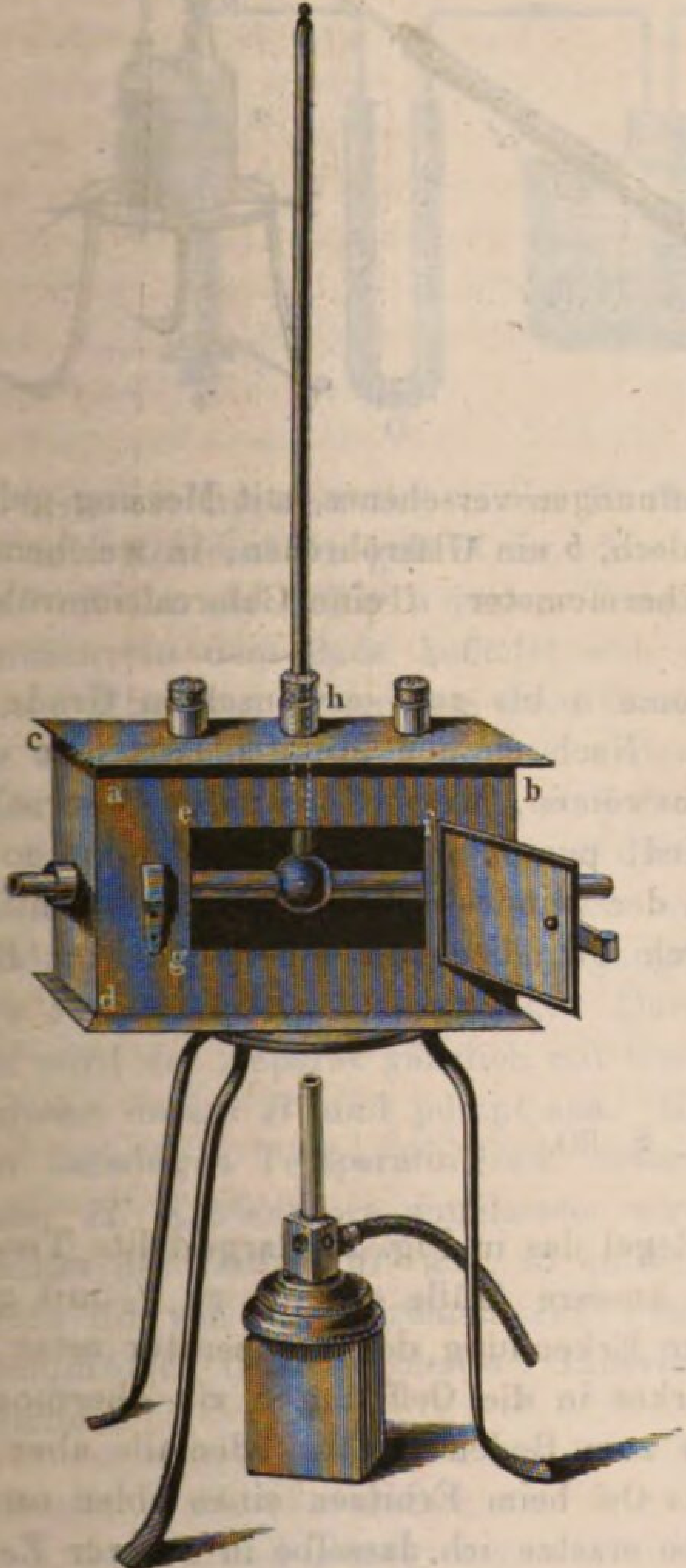


*) Benutzt man Gas zum Erhitzen, so bedient man sich mit bestem Erfolge des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators, um constante Temperaturen zu erzielen, wie solcher vom Mechanicus Desaga in Heidelberg geliefert wird.

den ganzen Apparat eine Hülle von Pappe zu stülpen, welche vorn eine bewegliche Wand hat.

Fig. 35 besteht aus einer Büchse von starkem Kupferblech, *A*, von etwa 11 Cm. Höhe und 9 Cm. Durchmesser. Sie ist verschlossen durch den mit schmalem Rand versehenen, lose schliessenden Deckel *B*, welcher zwei Oeffnungen *C* und *E* hat. *C* ist bestimmt zur Aufnahme des mittelst eines Korks einzusetzenden Thermometers, *E* gestattet den Wasserdämpfen Ausgang und wird je nach Umständen gar nicht oder lose verschlossen. Innerhalb der Büchse sind in halber Höhe drei Stifte angebracht; sie tragen ein Dreieck von mässig dickem Draht, auf welches der die Substanz enthaltende Tiegel unbedeckt gesetzt wird. Die Kugel des Thermometers befindet sich möglichst nahe am Tiegel, ohne aber das Drahtdreieck zu berühren. Die Erhitzung geschieht mittelst einer Gas- oder Weingeistlampe. Wenn der Apparat so weit erkaltet ist, dass man denselben gut anfassen kann, nimmt man den Deckel ab, bringt den noch warmen Tiegel heraus, bedeckt ihn und lässt ihn zum Behuf des Wägens unter dem Exsiccator erkalten.

Fig. 36.

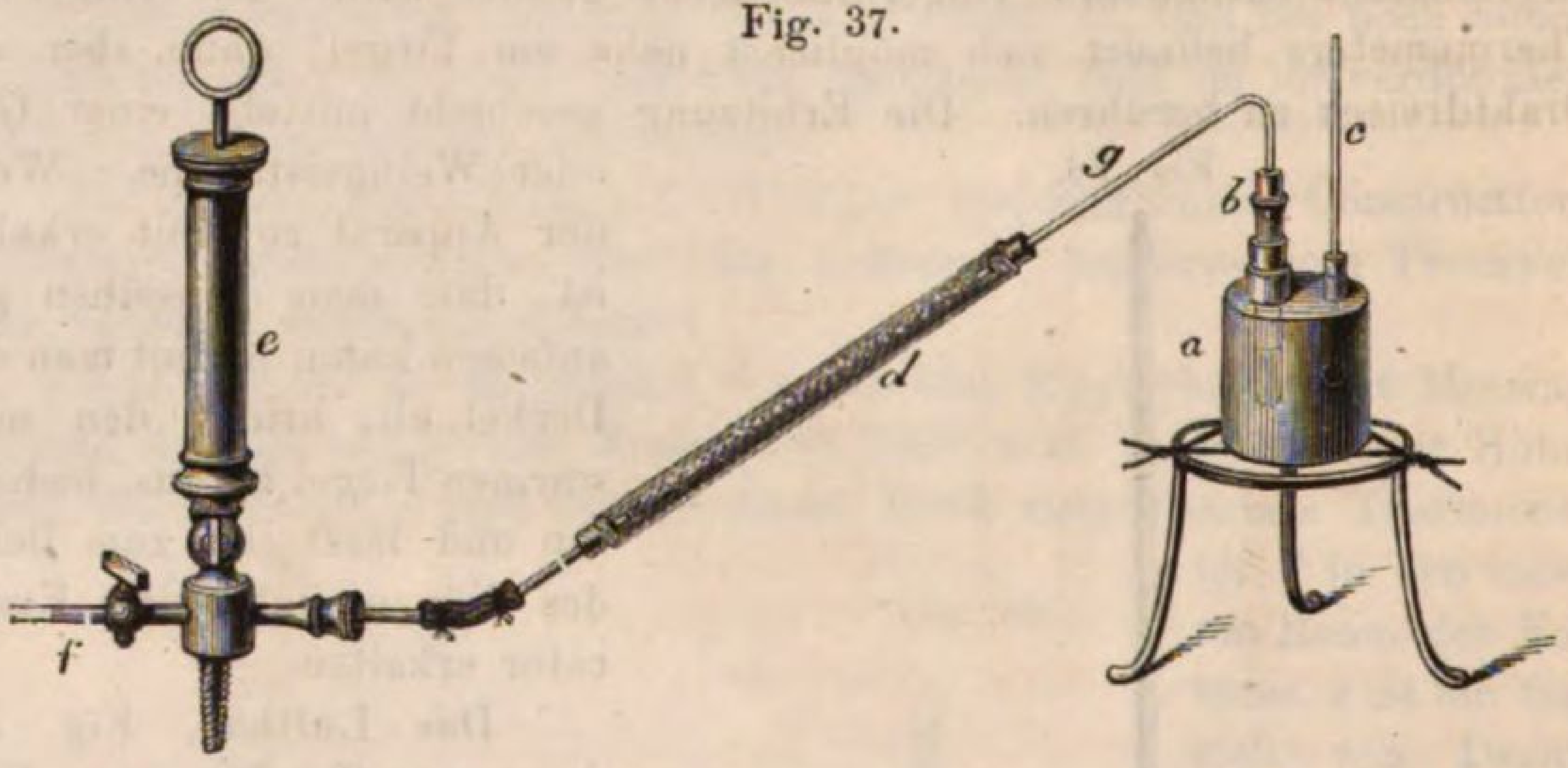


Das Luftbad, Fig. 36, dient zum Trocknen von Substanzen in einer Kugelröhre, bei gleichzeitiger Anwendung eines trockenen Luftstromes. Dasselbe ist von Eisenblech angefertigt und stellt, wie man sieht, ein hohles Kästchen dar. Folgende Dimensionen entsprechen dem Zwecke vollkommen gut. $ab = 20$, $ac = 13$, $ad = 12$, $ef = 11$, $eg = 6$ Cm. Der Durchmesser der auf beiden Seiten angebrachten kurzen Ansätze beträgt 16 Mm. Das Thermometer wird so weit herabgeschoben, dass seine Kugel die der Kugelröhre seitlich berührt und mit derselben in gleicher Höhe ist. Zu dem Ende darf die Oeffnung *h* nicht genau in der Mittellinie,

sondern sie muss 1 Cm. hinter derselben angebracht sein. — In diesem Apparate kann man leicht eine Temperatur von 200 bis 260° C. hervorbringen — Um den trockenen Luftstrom herzustellen, verbindet man das eine der hervorragenden Enden des Kugelrohres mit einem Aspirator, wie in Fig. 32, das andere mit einem Chlorcalciumrohr, und lässt das Wasser des ersteren anfangs rascher, zuletzt langsamer auströpfeln. Soll das Rohr mit der getrockneten Substanz gewogen werden, so lässt man es erkalten, während noch getrocknete Luft hindurchstreicht.

Bei dem Luftbade Fig. 37 wird das Trocknen durch Luftwechsel und luftverdünnten Raum unterstützt.

Fig. 37.



a ist ein oben mit zwei Oeffnungen versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe.

Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum erwünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wiederum Luft einströmen, welche, über das Chlorcalcium streichend, völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt.

§. 30.

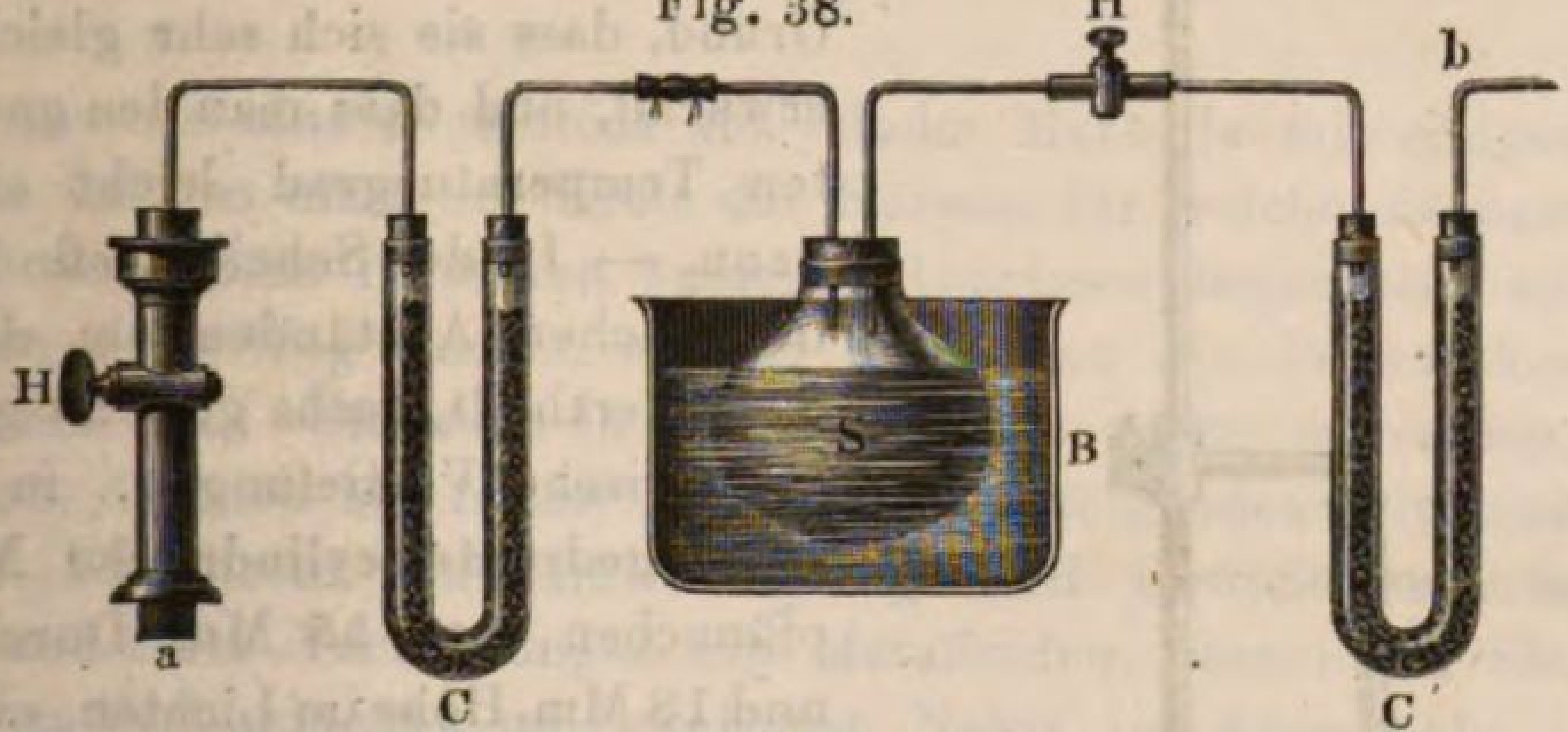
Als **Oelbad** dient in der Regel das in Fig. 29 dargestellte Trockenschränkchen von Kupfer, dessen äussere Hülle alsdann zu $^2/_3$ mit geläutertem Rüböl gefüllt wird. Zur Erkennung der Temperatur setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung *a* ein Thermometer ein, so dass seine Kugel fast bis zum Boden reicht, jedenfalls aber ganz von Oel umgeben ist. — Da das Oel beim Erhitzen einen üblen und belästigenden Geruch verbreitet, so ersetze ich dasselbe in neuerer Zeit öf-

ters durch Paraffin, welches jetzt billig zu haben ist. — Auch das in Fig. 37 dargestellte Luftbad kann als Oelbad benutzt werden. Soll hierbei die Substanz nach dem Trocknen in dem Röhrchen gewogen werden, so wählt man ein kürzeres Röhrchen, welches sich in das im Oel stehende bequem einschieben lässt.

Manche organische Substanzen erleiden, wenn sie bei höherer Temperatur getrocknet werden, unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes Veränderung (vergl. Fr. Rochleder, Journal für prakt. Chemie 66. 208). Man hat alsdann beim Trocknen Berührung mit Sauerstoff auszuschliessen.

Fig. 38 stellt den zu diesem Behufe von Rochleder construirten Apparat dar. Der Hahn *H* wird bei *a* auf die Luftpumpe geschraubt,

Fig. 38.



bei *b* ist der Apparat mit einem Kautschuksack (oder auch einer Blase), der mit Kohlensäure gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch verbunden. *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich; in dem Bade befindet sich ein Gefäss von starkem Glase mit weiter Mündung *S*, welches dazu dient, die zu trocknende, in einem unten zugeschmolzenen, möglichst weiten Glasrohre befindliche Substanz aufzunehmen. Durch Pumpen, während der Hahn *H* geöffnet, der Hahn *H'* aber geschlossen ist, wird in *S* die Luft verdünnt, durch Oeffnen des Hahns *H'*, nachdem *H* geschlossen wurde, füllt sich der Apparat mit Kohlensäure, welche beim Durchgange durch das Chlorcalciumrohr *C'* ihre Feuchtigkeit abgegeben hat. Durch Wiederholung dieser Operationen wird der Apparat gänzlich mit trockener Kohlensäure gefüllt. Man schliesst darauf *H'* und pumpt aus. Hierauf erhitzt man das Oelbad auf den beliebigen Temperaturgrad, während von Zeit zu Zeit durch den Hahn *H'* Kohlensäure zugelassen wird. Pumpt man nun diese nach Schluss des Hahnes *H'* aus, so entfernt man mit der Kohlensäure zugleich die von ihr aufgenommene Feuchtigkeit, welche in dem Chlorcalciumrohre *C* zurückbleibt. Innerhalb einer Stunde ist das Trocknen vollendet.

§. 31.

Für technische und agricultur-chemische Untersuchungen, bei denen eine Anzahl Proben zugleich bei höherer Temperatur getrocknet werden sollen, empfehle ich die in Fig. 39 dargestellte, von mir construirte Trockenscheibe.

Die auf dem Dreifusse ruhende abgedrehte gusseiserne Scheibe hat 21 Cm. Durchmesser und 37 Mm. Dicke. Dieselbe hat somit eine bedeutende Masse, — ihr Gewicht beträgt 8 Kilogramme. Hierin liegt der Grund, dass sie sich sehr gleichmässig erwärmt, und dass man den gewünschten Temperaturgrad leicht einhalten kann. — In der Scheibe befinden sich, in gleichen Abständen um das Centrum vertheilt, sechs glatt ausgedrehte cylindrische Vertiefungen, in welche sechs gedrehte cylindrische Messingpfännchen, von 55 Mm. Durchmesser und 18 Mm. Höhe im Lichten, ein wenig lose eingepasst sind, so dass sie auch nach dem Erwärmen leicht herausgenommen werden können. Jedes Pfännchen hat einen kleinen Stiel, welcher der Peripherie der Scheibe zugewendet und ebenfalls in diese eingelassen ist; auf den Stielen sind die Nummern 1 bis 6 eingeschlagen, eben solche befinden sich auch hinter den cylindrischen Vertiefungen, so dass jedes Pfännchen immer in seine bestimmte Vertiefung kommt. Die Mittelpunkte der Pfännchen sind von dem Centrum der Scheibe 6,5 Cm. entfernt, die Ränder derselben liegen mit der Oberfläche der Scheibe in einer Ebene. — Von den Pfännchen sind fünf für die Proben (Erzproben, Pflanzentheile etc.), das sechste zur Aufnahme des Thermometers bestimmt. Zu dem Ende passt in das letztere ein Messingring, der 3 Cm. über die Oberfläche herausragt. Das durch denselben erhöhte Pfännchen füllt man mit Messing- oder Kupferfeile und senkt in diese die Kugel des Thermometers so ein, dass sie den Boden berührt. — Die Wärmequelle lässt man auf das Centrum der Scheibe wirken.

Fig. 39.



f. Körper, welche beim Glühen keine Veränderung erleiden, z. B. schwefelsaurer Baryt, Pottasche etc., sind am leichtesten von Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt sie in einen Platin- oder Porzellantiegel und erhitzt sie über der Gas- oder Weingeistlampe, bis der Zweck erreicht ist. Nach einigem Abkühlen bringt man die noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten.

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen.

§. 32.

Wenn man eine allgemeine analytische Methode mit einiger Schärfe aufstellen will, so muss der Kreis der Körper, für welche sie passend sein soll, ein wenigstens in seinen äusseren Umrissen begrenzter sein; denn wenn man einen Weg machen will, so muss man die Punkte kennen, die er berühren soll. Um mich in dieser Hinsicht sicher zu stellen, schicke ich voraus, dass ich bei Aufstellung des jetzt folgenden allgemeinen analytischen Verfahrens nur die Trennung und Gewichtbestimmung der Metalle und ihrer Verbindungen mit Metalloiden, ferner der Säuren und salzartigen Verbindungen unorganischer Natur im Auge habe. Für andere Verbindungen lässt sich nicht gut eine allgemein gültige Methode entwerfen, man müsste denn das anführen wollen, dass ihre Bestandtheile in der Regel erst in Säuren oder Basen verwandelt werden müssen, ehe man zu ihrer Trennung und Gewichtsbestimmung übergehen kann, so bei Schwefelphosphor, Chlorschwefel, Chlorjod, Schwefelstickstoff etc.

Von den zu untersuchenden Substanzen wird vorausgesetzt, dass sie ihren Eigenschaften nach und nach der Qualität ihrer Bestandtheile genau bekannt sind. Aus diesen Daten lässt sich alsdann ersehen, ob die Bestimmung aller Bestandtheile auf directe Weise nothwendig ist, ob dieselbe in einer und derselben Menge der Substanz vorgenommen werden kann, oder ob es zweckmässiger ist, zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz in Arbeit zu nehmen. Man hat z. B. ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem schwefelsauren Natron; das Verhältniss, in dem sie gemengt sind, soll gefunden werden. Es wäre hier gewiss überflüssig, jeden einzelnen Bestandtheil direct zu bestimmen; eine einfache Betrachtung zeigt uns, dass die Kenntniss der Chlor- oder Schwefelsäure-Menge schon hinreicht, die gestellte Frage zu beantworten, — sie lehrt uns ferner, dass, sofern wir Chlor und Schwefelsäure bestimmen, wir sogar eine untrügliche Controle für die Richtigkeit der Analyse haben, indem beide sammt den ihnen äquivalenten Mengen Natrium und Natron zusammen gleich sein müssen dem Gewichte der genommenen Mischung.

Diese Bestimmungen könnte man nun entweder mit einer und derselben Menge Substanz ausführen, indem man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann im Filtrat die Salzsäure durch Silberlösung fällte, oder man könnte zu jeder dieser Bestimmungen eine besondere Quantität des Gemenges verwenden. — Hat man keinen Mangel an Substanz, so ist die letztere Verfahrungsweise, im Falle man mit völlig homogenen Substanzen zu thun hat und sofern sie überhaupt angeht, bequemer und meist auch von genauerem Resultat, weil man bei der ersteren durch das bei Trennungen unvermeidliche Auswaschen immer so beträchtliche Mengen Flüssigkeit erhält, dass die Analyse dadurch verzögert und ein Verlust weniger leicht vermieden wird.

Ehe man eine Analyse beginnt, entwerfe man sich, wenigstens bei allen grösseren oder schwierigeren Arbeiten, einen genauen schriftlichen Plan und mache während der ganzen Arbeit genaue schriftliche Notizen über Alles, was man thut. Es ist im höchsten Grade unklug, sich bei grösseren Arbeiten auf das Gedächtniss verlassen zu wollen. Kommen Die, welche glauben dies thun zu können, 8 oder 14 Tage nach dem Beginn der Analyse an die Ausarbeitung, so merken sie in der Regel zu spät, dass sie Vieles vergessen haben, was zu wissen ihnen jetzt wichtig erscheint. Das Geistige und Wissenschaftliche in der chemischen Analyse ist die Entwerfung und genaue Prüfung des Planes; Scharfsinn und klares Ueberschauen aller einschlagenden chemischen Verhältnisse müssen sich dabei unterstützen. Wer ohne durchdachten Plan arbeitet, hat nicht das Recht zu sagen, er treibe Chemie; denn ein gedankenloses Aneinanderreihen von Filtrationen, Abdampfungen, Glühungen und Wägungen, und wären die einzelnen Operationen auch noch so sorgfältig ausgeführt, ist nicht Chemie.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen, immer oder meist bei der eigentlichen Analyse vorkommenden, Operationen über.

§. 33.

1. Das Abwägen der Substanz.

Die Menge des Körpers, welcher zur Analyse zu verwenden ist, hängt von der Art der Bestandtheile ab, und es ist demnach eigentlich unmöglich, dieselbe im Allgemeinen näher zu bezeichnen. Um im Kochsalz das Chlor zu bestimmen, ist ein halbes Gramm und selbst noch weniger hinreichend; von obigem Gemenge von Glaubersalz und Kochsalz würde 1 Gramm genügen, von Pflanzenaschen, zusammengesetzteren Mineralien etc. ist es nothwendig, 3 bis 4 Gramm oder noch mehr zu nehmen etc. Eine Quantität von 1 bis 3 Gramm kann sonach als die in den meisten Fällen geeignete bezeichnet werden. — Sollen aber von Substanzen Bestandtheile bestimmt werden, die nur in sehr geringer Menge in denselben enthalten sind, z. B. Alkalien in Kalksteinen, Phosphor oder Schwefel im Gusseisen etc., so ist man oft genöthigt, zur Bestimmung

dieser Bestandtheile weit grössere Mengen der Substanz, z. B. 10, 20, 50 Gramm in Arbeit zu nehmen.

Je mehr Substanz man nimmt, um so genauer fallen die Analysen aus, je weniger man verwendet, um so schneller kommt man in der Regel zum Ziel. Man strebe danach, Genauigkeit und Zeitersparniss auf passende Weise zu verbinden. Je weniger Substanz man nimmt, um so genauer muss man wägen, je mehr man verwendet, um so weniger schadet eine Ungenauigkeit. Man pflegt bei Analysen in etwas grösserem Maassstabe bis auf 1 Milligramm, bei solchen ganz kleiner Mengen Substanz auf $^1/_{10}$ Milligramm genau zu wägen.

Handelt es sich darum, von einer zu analysirenden Substanz eine Portion abzuwägen, so wägt man zunächst zwei auf einander passende Uhrgläser oder auch einen Platintiegel mit Deckel leer, bringt dann die Substanz hinein, wägt wieder und zieht das zuerst gefundene Gewicht von dem zuletzt gefundenen ab. — Sollen zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Körpers verschiedene Quantitäten desselben in Arbeit genommen werden, so ist es zweckmässig, dieselben hinter einander abzuwägen. Man bestimmt zu dem Ende die Gesammtmenge der Substanz in einem Glasröhrchen oder dergl. und wägt die einzelnen Portionen auf die Weise, dass man aus dem Röhrchen in die geeigneten Gefässe in eins nach dem anderen die passende Menge herausschüttet und dieselbe jedesmal durch die Gewichtsabnahme des Röhrchens bestimmt.

Sehr oft kann man sich auch dadurch die Arbeit wesentlich erleichtern, dass man eine grössere Quantität der Substanz abwägt, sie zu $^1/_4$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ Liter löst und dann zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Theile mit der 50 oder 100 CC. Pipette herausnimmt. Die erste und wesentlichste Bedingung dieses Verfahrens ist natürlicherweise die, dass die Pipetten mit den Messkolben genau übereinstimmen. (§. 18 u. §. 20.)

§. 34.

2. Die Wasserbestimmung.

Enthält der zu untersuchende, durch geeignetes Trocknen (§. 26—32) von anhaftender Feuchtigkeit befreite Körper Wasser, so macht man meistentheils mit der Bestimmung desselben den Anfang. Diese Operation ist in der Regel einfach, zuweilen schwieriger. Die geringere oder grössere Schwierigkeit ist davon abhängig, ob die Verbindungen ihr Wasser leicht abgeben oder nicht, ob sie Glühhitze vertragen, ohne zersetzt zu werden, und ob sie auch schon bei gelinderem Erhitzen ausser dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlieren.

Von der genauen Ausführung der Wasserbestimmung ist es häufig abhängig, ob die Constitution einer Verbindung richtig erkannt wird oder nicht; in vielen Fällen, z. B. bei der Analyse von Salzen bekannter Säuren, reicht die Bestimmung des Wassergehaltes allein hin, um die Formel der Salze aufzustellen. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist daher eine der am

häufigsten vorkommenden, wie eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Analyse. Ihre Ausführung geschieht auf zweierlei Art, entweder aus dem Gewichtsverlust der Substanz, oder durch directe Wägung des Wassers.

§. 35.

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust.

Dieselbe wird ihrer Einfachheit halber am häufigsten angewendet. Je nach der Beschaffenheit des auf seinen Wassergehalt zu prüfenden Körpers befolgt man dabei eine oder die andere der folgenden Methoden.

α. Die Substanz lässt sich glühen, ohne anderweitige Bestandtheile zu verlieren und ohne Sauerstoff aufzunehmen.

Man wägt dieselben in einem Platin- oder Porzellantiegel ab und erhitzt bei anfangs sehr gelinder, allmählich verstärkter Hitze über der Gas- oder Weingeistlampe. Nachdem der Tiegel einige Zeit im Glühen erhalten worden ist, lässt man ihn etwas abkühlen, bringt ihn noch warm unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten. Man glüht alsdann nochmals und wägt nach dem Erkalten wiederum. — Zeigt die letzte Wägung keine Gewichtsabnahme mehr, so ist die Bestimmung beendigt, andernfalls muss sie wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Bei Silicaten hat man darauf zu sehen, dass das Glühen möglichst gesteigert werde, indem manche derselben (z. B. Talk, Speckstein, Nephrit) ihr Wasser erst in der Rothgluth abzugeben anfangen und es erst in der Gelbgluth vollständig verlieren (Th. Scheerer, Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 610). — Solche Körper glüht man daher über dem Gasgebläse.

Bei Substanzen, welche sich stark blähen oder zum Spritzen geneigt sind, nimmt man das Glühen zuweilen mit gutem Erfolge in einem kleinen Glaskolben oder Retörtchen vor. Man versäume nicht, den zuletzt im Gefässe bleibenden Wasserdampf durch Aussaugen mittelst einer Glasröhre zu entfernen.

Decrepitirende Salze (z. B. Kochsalz) bringe man — wo möglich fein zerrieben — in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stelle diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten, wäge, erwärme nun erst längere Zeit gelinde, dann stärker und wäge nach dem Erkalten wieder.

β. Die Substanz verliert beim Glühen anderweitige Substanzen (Borsäure, Schwefelsäure, Fluorkiesel etc.).

In diesem Falle ist zunächst zu überlegen, ob sich das Wasser nicht schon bei einer niedrigeren Temperatur austreiben lässt, bei welcher eine sonstige Zersetzung oder Verflüchtigung noch nicht stattfindet. — Ist dies der Fall, so erhitzt man die Substanz im Wasserbade, oder man setzt sie, wenn die Temperatur höher sein soll, der durch ein Thermo-

meter zu bestimmenden Hitze eines Luft- oder Oelbades aus, indem man je nach Umständen die Verflüchtigung des Wassers durch einen Luftstrom unterstützt oder nicht (vergl. §. 29 und 30), — oder auch dadurch, dass man der Substanz, um sie porös zu erhalten, trockenen reinen Sand zusetzt (Annal. der Chem. und Pharm. 53. 233). — Auch unter diesen Verhältnissen darf der Versuch nie als beendigt betrachtet werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Genügt eine solche gelindere Erhitzung aus einem oder dem anderen Grunde nicht, so beachte man, ob sich der Zweck nicht etwa erreichen lässt, wenn man dem Körper eine Substanz zumischt, welche den zur Verflüchtigung geneigten Bestandtheil bindet. — So lässt sich z. B. in der krystallisirten schwefelsauren Thonerde, welche beim Glühen mit dem Wasser Schwefelsäure verliert, dem Entweichen der letzteren vorbeugen, wenn man einen Ueberschuss (etwa die sechsfache Menge) von fein zertheiltem, frisch ausgeglühtem, reinem Bleioxyd zusetzt; während dagegen ein solcher Zusatz das Entweichen von Fluorkiesel aus Silicaten nicht zu hindern vermag (List, Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 189); — so lässt sich der Wassergehalt im käuflichen Jod bestimmen, wenn man dasselbe mit der achtfachen Mengen Quecksilber zusammenreibt und dann bei 100° trocknet (Bolley, Dingler's polytechn. Journ. 126. 39).

γ. **Die Substanz enthält auf verschiedene Weise gebundenes und demnach bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigendes Wasser.** Solche Substanzen erhitzt man zuerst im Wasserbade, bis sie nicht mehr an Gewicht abnehmen, dann bei 150°, 200° oder 250° etc. im Oel- oder Luftbade und zuletzt, wenn thunlich, über der Glühlampe. — Ich wende zu solchen Versuchen gern den in Fig. 36 abgebildeten Apparat an. Das Kugelrohr kann auch durch ein gleichweites Glasrohr ersetzt werden, in welches man ein die Substanz enthaltendes Porzellanschiffchen einschiebt. Um zu verhüten, dass die entwässerte Substanz während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem Kork verschlossene Glasröhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird.

Auf diese Art können die auf verschiedene Weise gebundenen Wassermengen deutlich unterschieden und ihrem Gewichte nach bestimmt werden. So enthält z. B. der krystallisirte Kupfervitriol 28,87 Proc. Wasser, welche unter 140° C., und 7,22 Proc. Wasser, welche erst zwischen 220° bis 260° C. entweichen. Häufig ist es dabei zweckmässig, die Einwirkung der Wärme durch luftverdünnten Raum zu unterstützen. So verliert das Bittersalz bei 100° über Schwefelsäure im Vacuum 5, bei 132° C. an der Luft getrocknet das sechste und bei gelindem Glühen das siebente Aequivalent Wasser.

δ. **Sind Wasser enthaltende Substanzen geneigt, beim Erhitzen Sauerstoff aufzunehmen** (enthalten z. B. ein Eisen-

oxydulsalz), so bestimmt man das Wasser besser direct, als aus dem Gewichtsverlust (§. 36).

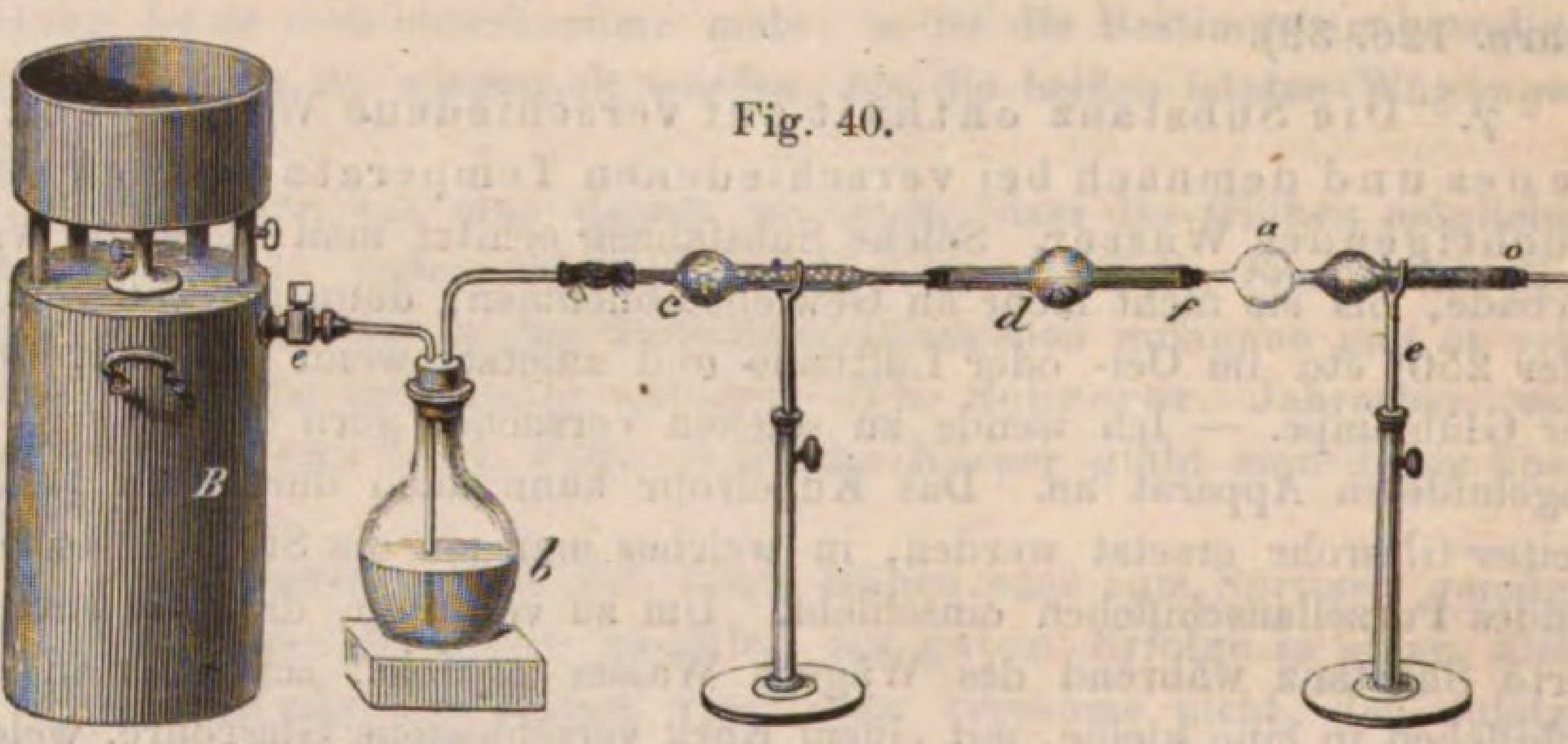
§. 36.

b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben.

Will man die Bestimmung des Wassers durch directe Wägung vornehmen, sei es zur Controle, sei es, dass die Substanz beim Glühen einen auch durch einen Zusatz nicht zurückzuhaltenden Bestandtheil verliert (z. B. Kohlensäure, Sauerstoff), oder dass sie einen zur Oxydation geneigten Körper enthält (z. B. Eisenoxydul), so treibt man das Wasser in der Weise durch Glühen aus, dass die Dämpfe condensirt und das Wasser in einem geeigneten Apparate theils so, theils durch Vermittelung einer hygroskopischen Substanz aufgefangen wird. Die Gewichtszunahme dieses Apparates gibt alsdann die Menge des Wassers an.

Die Ausführung kann man in mannigfacher Weise bewerkstelligen; eine der zweckmässigsten Methoden ist folgende (Fig. 40):

Fig. 40.



B ist ein mit Luft gefüllter Gasometer, *b* ein zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllter Kolben, *c* und *a o* Chlorcalciumröhren, *d* eine Kugelröhre. — Zur Ausführung der Operation wägt man die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in der wohlgetrockneten Röhre *d* ab, verbindet *d* mit *c* und der genau gewogenen Chlorcalciumröhre *a o* durch gute, zuvor scharf getrocknete Korkstopfen, öffnet den Hahn des Gasometers ein wenig, so dass die in *b* und *c* vollständig entwässerte Luft langsam durch *d* streicht, erhitzt alsdann die Röhre *d* durch Unterhalten einer Lampe unweit *f* bis über den Siedepunkt des Wassers (der Stopfen darf jedoch nicht anbrennen) und setzt zuletzt, während man bei *f* die angegebene Temperatur unterhält, die die Substanz enthaltende Kugel einer gelinden Glühhitze aus. Wenn alles Wasser

ausgetrieben ist, lässt man die Luft noch bis zum Erkalten der Kugelröhre langsam durch den Apparat gehen, nimmt diesen dann auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr *ao* wieder. Seine Gewichtszunahme gibt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an. Die leere Kugel, in welcher sich der grösste Theil des Wassers ansammelt, hat nicht allein den Zweck, ein Zerfliessen des Chlorcalciums zu verhindern, sondern gestattet auch, das verdichtete Wasser auszugiessen und auf seine Reaction und Reinheit zu untersuchen.

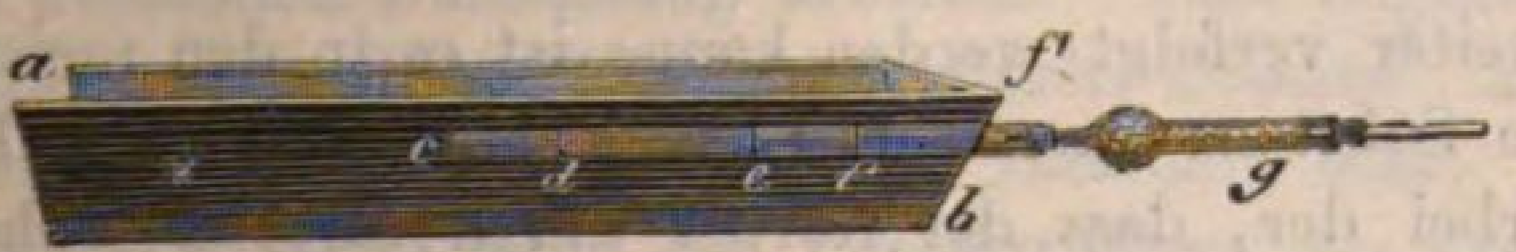
An dem Apparate kann man natürlicherweise vielerlei Abänderungen machen. Man kann die Chlorcalciumröhren Uförmig wählen, den mit Schwefelsäure gefüllten Kolben mit einem mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllten Uförmigen Rohre vertauschen, endlich auch den Luft hindurchdrückenden Gasometer durch einen bei *o* Luft saugenden Aspirator (Fig. 32) ersetzen, ohne dass dadurch der Erfolg verändert wird.

Anstatt einen mittelst eines Gasometers oder Aspirators erzeugten Luftstrom zum Fortführen und zuletzt zum Verdrängen des Wasserdampfes aus der Röhre auzuwenden, kann man auch in einer trockenen Röhre die Substanz nebst kohlensaurem Bleioxyd glühen, da dessen Kohlensäure beim Glühen entweicht und somit derselbe Zweck erreicht wird. Man wendet diese Methode hauptsächlich dann an, wenn es sich darum handelt, eine Säure, welche sich sonst mit dem Wasser verflüchtigen würde, zurückzuhalten, z. B. bei der directen Bestimmung des Wassers im sauren schwefelsauren Kali etc.

Fig. 41 versinnlicht die Anordnung des Apparates.

a b ist ein gewöhnlicher Verbrennungsofen, *cf'* die zu glühende Röhre, von *c* bis *d* mit bis zum anfangenden Zersetzen geglühtem und in einer verschlossenen Röhre erkaltetem kohlensauren Bleioxyd gefüllt; von *d* bis *e* liegt die mit kohlensaurem Bleioxyd innig gemischte Substanz, von *e* bis *f* reines kohlensaures Bleioxyd.

Fig. 41.



Durch den wohlgetrockneten Kork *f'* ist die Röhre mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr *g* verbunden. Bei der Operation erhitzt man die Röhre von *f'* nach *c* fortschreitend, indem man sie mit glühenden Kohlen umgibt. Der vorderste Theil derselben muss dabei so heiss erhalten werden, dass man ihn eben noch, aber kaum, mit den Fingern kurze Zeit anfassen kann. Alles Nähere siehe unten bei der organischen Elementaranalyse. Das Mischen nimmt man zweckmässig in der Röhre mit einem Drahte vor. Die Röhre kann kurz und ziemlich eng sein.

Nicht in allen Fällen lässt sich aber der Verflüchtigung einer Säure durch Bleioxyd vorbeugen; so würde man z. B. nach dem eben beschriebenen Verfahren den Wassergehalt der krystallisirten Borsäure nicht be-

stimmen können, während dies leicht gelingt, wenn man dieselbe, gemengt mit überschüssigem wasserfreien kohlensauren Natron, in einem hinten schnabelförmig ausgezogenen Glasrohre glüht, das Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffängt und den letzten Rest Wasserdampf nach Abkneipung der Schnabelspitze durch Ansaugen ebenfalls in das Chlorcalciumrohr bringt (siehe organische Elementaranalyse).

Die angeführten Methoden der directen Wasserbestimmung sind jedoch immer noch nicht für alle Fälle ausreichend, in welchen die §. 35 beschriebenen unzulässig sind; sie können nämlich nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn die mit dem Wasser entweichenden Substanzen von der Art sind, dass sie nicht ebenfalls ganz oder theilweise in der Chlorcalciumröhre (oder einer Kalihydrat oder mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltenden Röhre, mit welcher man jene vertauschen könnte) verdichtet werden; so wären sie z. B. ganz geeignet, um den Wassergehalt des basisch kohlensauren Zinkoxyds zu bestimmen, unzulässig aber zur Bestimmung des Wassers im schwefelsauren Natronammon. In Fällen, wie der zuletzt erwähnte, muss man die Substanzen entweder gerade wie bei einer organischen Elementaranalyse (siehe unten) behandeln oder sich damit begnügen, das Wasser auf indirecte Weise zu bestimmen.

§. 37.

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand.

Ehe die Analyse weiter verfolgt werden kann, ist es in den meisten Fällen erforderlich, die Substanz zuerst in Lösung überzuführen. Der einfachere Fall ist hierbei der, dass der Körper durch directes Behandeln mit Wasser, mit einer Säure oder einem Alkali u. s. w. gelöst werden kann, umständlicher ist die Auflösung, wenn dieselbe durch vorhergehende Aufschliessung vorbereitet werden muss.

Hat man Substanzen zu analysiren, deren Bestandtheile zu Lösungsmitteln sich ganz verschieden verhalten, so ist es keineswegs nothwendig, die Substanz erst ganz zu lösen; im Gegentheil erreicht man die Trennung dann meistens am einfachsten und schnellsten durch die Lösungsmittel selbst. Hätte man z. B. ein Gemenge von salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt, so würde man diese Substanzen auf eine ganz genaue Weise trennen können, wenn man zuerst durch Wasser den Salpeter, dann durch Salzsäure den kohlensauren Kalk entfernte; der unlösliche schwefelsaure Baryt bliebe alsdann rein zurück.

§. 38.

a. Directe Auflösung.

Man nimmt sie je nach Umständen in Bechergläsern, Kolben oder Schalen vor und unterstützt die Einwirkung, wenn nöthig, durch Erwärmen. Das letztere geschieht am sichersten im Wasserbade. Nimmt man es über freiem Feuer, im Sandbade oder auf einer erhitzten Eisenplatte vor, so hat man sich zu hüten, dass die Flüssigkeiten nicht in wallendes Kochen kommen, in welchem Falle ein Verlust durch Verspritzen, namentlich wenn sich die Flüssigkeit in einer Schale befindet, fast unvermeidlich ist. Flüssigkeiten, in welchen sich ein unlöslicher oder noch nicht gelöster Bodensatz befindet, stossen und spritzen, über der Lampe erhitzt, oft bei einer vom Siedepunkte noch weit entfernten Temperatur.

Ist eine Auflösung von Gasentwickelung begleitet, so nimmt man sie in einem schief zu stellenden Kolben vor, damit die aufspritzenden Tröpfchen an die Wandung des Gefässes geworfen und nicht durch den Gasstrom herausgerissen werden; oder auch in einem Becherglase, welches mit einem grossen Uhrglase bedeckt wird. Ist die Auflösung erfolgt und hat man das Gas durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgetrieben, so spritzt man das Uhrglas vollständig mittelst der Spritzflasche ab.

Ist man genöthigt, die Auflösung mit concentrirten flüchtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser) zu bewerkstelligen, so nehme man dieselbe immer in einem schief stehenden, oder auch in einem aufrecht stehenden und dann mit einem Uhrglase zu bedeckenden, Kolben und nicht in einer Schale vor und vermeide zu hohe Temperatur. Um die dabei entstehenden Säuredämpfe abzuleiten, muss man unter einem gut ziehenden Dunstabzug arbeiten. Auch folgende einfache Vorrichtung leistet mir in dieser Hinsicht treffliche Dienste. Ein ein für alle Mal auf zweckmässige Art angebrachtes Bleirohr führt vom Arbeitstisch weg durch die Wand oder den Fensterrahmen ins Freie. Sein Ende im Laboratorium verbindet man mit der einen Oeffnung einer zweihalsigen Flasche, die etwas Wasser enthält. Die andere Oeffnung der zweihalsigen Flasche enthält ein mittelst eines durchbohrten Korkes fest eingesetztes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr. Der in die Flasche reichende Theil darf nicht in das darin enthaltene Wasser tauchen. Verschliesst man nun den Auflösungskolben mit einem durchbohrten Kork oder einer Kautschukkappe und leitet die Dämpfe mittelst eines Glasrohres und Schlauches in das rechtwinkelig gebogene, im einen Halse der zweihalsigen Flasche befindliche Rohr, so bleibt man von den Dämpfen gänzlich unbelästigt und hat auch kein Zurücksteigen beim Erkalten zu befürchten. — Anstatt die Dämpfe durch ein ins Freie führendes Rohr abzuleiten, kann man auch auf die zweite Oeffnung der zweihalsigen Flasche ein mit Glasscherben gefülltes konisches Glasrohr aufsetzen und

die Scherben mit Wasser oder kohlensaurer Natronlösung benetzen. Ich ziehe jedoch die andere Einrichtung vor. — Manchmal ist es auch zweckmässig, die aus dem Lösungskolben entweichenden Dämpfe geradezu in etwas Wasser zu leiten und dieses nach geschehener Auflösung durch Entfernung der Lampe zurücksteigen zu lassen, um damit zugleich die Lösung zu verdünnen; nur muss man sich dabei in Acht nehmen, dass nicht in Folge einer zufälligen Abkühlung des Lösungskolbens das Wasser zu früh zurücksteigt.

Häufig muss bei der Auflösung die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes vermieden werden. Man nimmt dieselbe alsdann in einem Kolben vor, durch den man einen langsamen Strom kohlensauren Gases leitet. Zuweilen genügt es auch, die anfangs im Kolben befindliche Luft dadurch zu verdrängen, dass man in den überschüssige Säure enthaltenden Kolben ein wenig doppelt kohlensaures Natron bringt, bevor man die zu lösende Substanz einträgt.

§. 39.

b. Auflösung, vermittelt durch Aufschliessung.

Diejenigen Substanzen, welche in Wasser, in Säuren oder in wässerigen Alkalien unlöslich sind, müssen zum Behufe der Analyse in der Regel aufgeschlossen werden. Körper dieser Art bietet uns namentlich das Mineralreich häufig; der grösste Theil der Silicate, die schwefelsauren alkalischen Erden, der Chromeisenstein etc. gehören z. B. hierher.

Der Begriff und die verschiedenen Arten des Aufschliessens im Allgemeinen sind schon aus der qualitativen Analyse bekannt, die specielle Ausführung dieser wichtigen Operation aber soll unten bei der Analyse der Silicate und an den übrigen betreffenden Stellen genau besprochen werden, indem dies nicht wohl geschehen kann, ohne schon auf die Verhältnisse des speciellen Falles näher einzugehen.

Häufig bedarf man beim Aufschliessen höherer Temperaturen, als sie die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder die gewöhnliche Gaslampe zu geben vermag. Man bedient sich alsdann sehr zweckmässig der mit Gas gespeisten Glasbläserlampe*).

§. 40.

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen.

Um einen Körper aus seiner Lösung in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form überzuführen, dienen zwei Operationen: das Ab-

*) Solche liefert in sehr guter Construction Mechanicus Desaga in Heidelberg.

dampfen, oder die Fällung. Die erstere kann man nur dann anwenden, wenn der Körper, dessen Gewicht man bestimmen will, bereits in dem Zustande, in welchem er sich zur Gewichtsbestimmung eignet, in Lösung ist oder durch Abdampfen mit einem oder dem andern Reagens in denselben versetzt werden kann. Als weitere Bedingung der Anwendbarkeit derselben ist zu bemerken, dass der Körper sich allein in Lösung befinden muss oder doch nur mit solchen Substanzen, welche beim Abdampfen oder Glühen entweichen. So würde schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung durch ganz einfaches Abdampfen zu bestimmen sein, während man kohlensaures Kali besser durch Abdampfen mit Salmiaklösung in Chlorkalium verwandelte. — Der Fällung kann man sich immer bedienen, wenn sich ein Körper durch irgend ein Mittel aus seinem gelösten Zustande in einen im vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen überführen lässt, vorausgesetzt, dass sich der Niederschlag auch zur Gewichtsbestimmung eignet, was nur dann der Fall ist, wenn er sich auswaschen lässt, und wenn er constante Zusammensetzung hat.

§. 41.

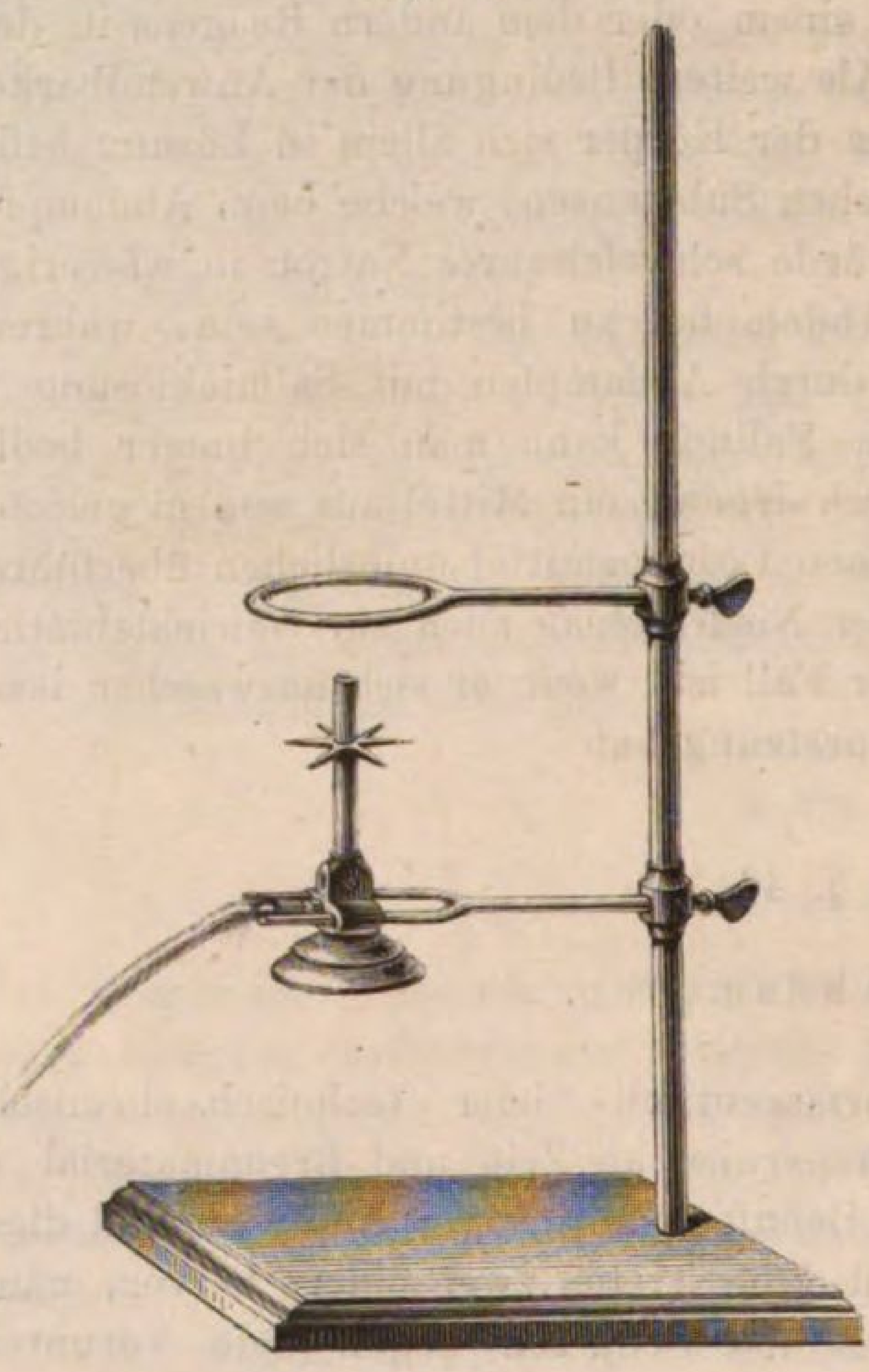
a. Abdampfen.

Beim Abdampfen als pharmaceutisch- oder technisch-chemische Operation kommt vor Allem Ersparniss an Zeit und Brennmaterial in Betracht; beim Abdampfen zum Behufe quantitativer Analysen sind diese Gesichtspunkte untergeordnet und dafür treten zwei andere hervor, nämlich Vermeidung allen Verlustes und Schützen gegen jede Verunreinigung.

Der einfachste Fall des Abdampfens ist der, wenn eine klare Flüssigkeit concentrirt, aber nicht zur Trockne gebracht werden soll. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sehr zweckmässig in eine Schale, welche davon höchstens zu zwei Drittel angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe so, dass die Flüssigkeit nicht zum wallenden Kochen kommt, indem bei solchem fortwährend und unvermeidlich kleine Tröpfchen vorloren gehen. Das Erhitzen geschieht entweder auf dem Wasserbade, auf dem Sandbade, auf einem Stubenofen, einer erhitzten Eisenplatte, oder auch direct über einer Gas- oder Weingeistlampe. Die letztere Art des Erhitzens ist bei gehöriger Vorsicht eine fördernde, sehr reinliche und daher für viele Fälle sehr zu empfehlende. Bedient man sich beim Abdampfen der höchst empfehlenswerthen Bunsen'schen Gaslampe, welche ich schon in der Anleitung zur qualitativen Analyse beschrieben habe und die in Fig. 42 (a. f. S.) abgebildet ist, so stülpt man zweckmässig über die Röhre der Lampe ein kleines, aus einem Stückchen Drahtnetz gemachtes Häubchen. Mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung gelingt es leicht, selbst die kleinsten Flammen herzustellen, ohne ein Zurückschlagen derselben befürchten zu müssen.

Will man im Wasserbade abdampfen und ist man im Besitze eines Beindorff'schen oder eines ähnlich construirten Dampfapparates, so stellt man die Schale ohne Weiteres in einen ihrer Grösse entsprechenden Ausschnitt, im anderen Falle bedient man sich des in Fig. 43 abgebildeten Wasserbades.

Fig. 42.



Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauch zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine Gas-, Weingeist- oder Oellampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Grösse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, welche geradezu aufgelegt werden. Man gibt dem Gefäss von *a* nach *b* eine Ausdehnung von 12 bis 18 Cm.

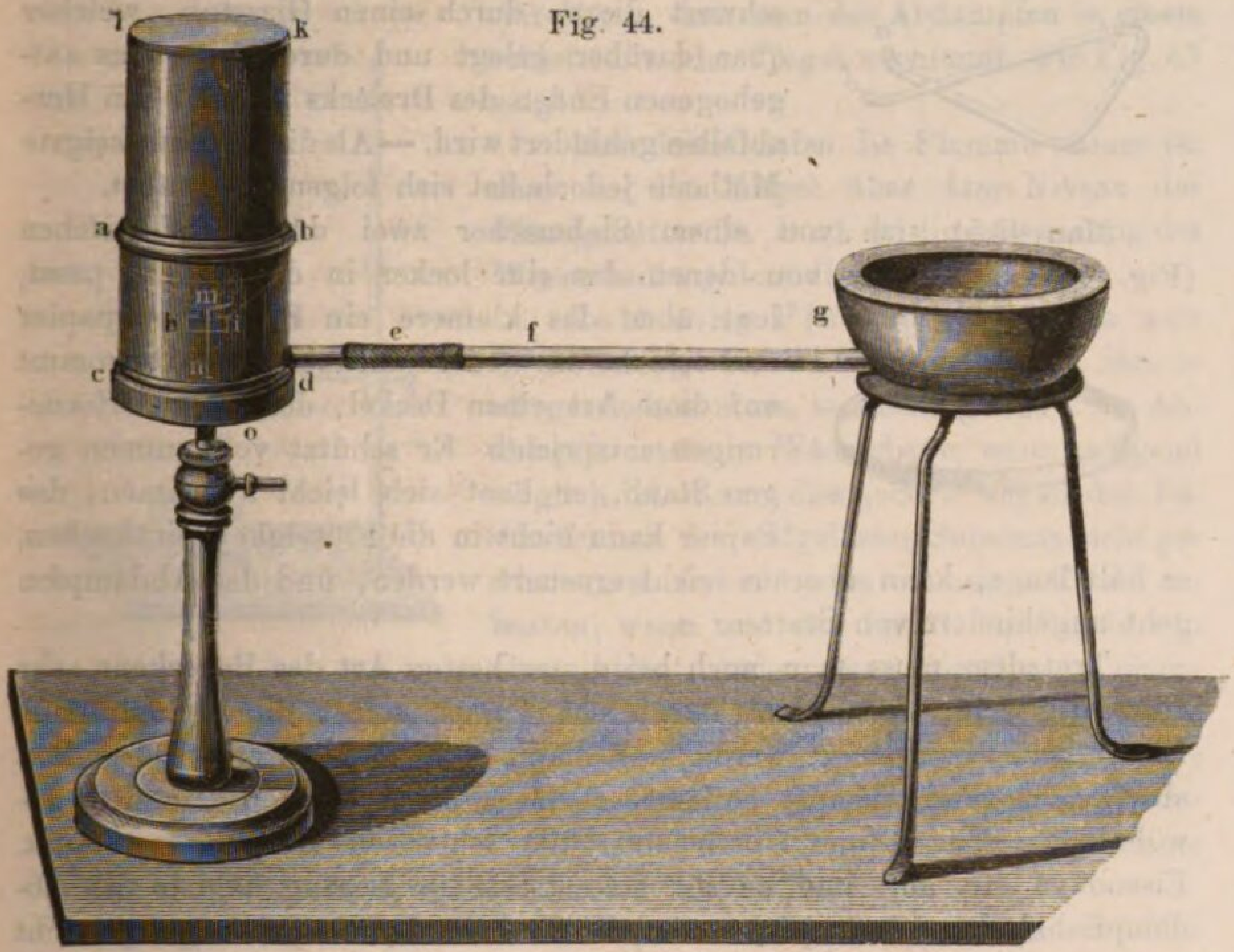
Da es sehr unangenehm ist, wenn das Wasser im Wasserbade vollständig verdunstet, ohne dass man es bemerkt, indem dann öfters Rückstände heisser werden, als sie sollen, concentrirte Lösungen spritzen etc., so wende ich in neuerer Zeit mit recht gutem Erfolge ein Wasserbad mit constantem Niveau (Fig. 44) an, welches dadurch hergestellt wird, dass man das Zinkgefäss (Durchmesser 12 Cm., Höhe 10 Cm.) *abcd* durch den kurzen Kautschukschlauch *e* und das kupferne Rohr *f* mit dem Wasserbade *g* in Verbindung setzt und in ersteres die von Zinkblech angefertigte, mit Wasser gefüllte Flasche *hikl* (Höhe des cylindrischen Theiles 17 Cm., Durchmesser des Halses 3 Cm.) umstürzt, deren wahre, am Grunde des Halses liegende, 15 Mm. weite Oeffnung bei umgekehrter Lage der Flasche durch das Ventil *m* verschlossen wird. Beim Umstürzen in *abcd* öffnet sich das Ventil, indem der Draht *n* unten aufstösst. Durch Höher- oder Niedererstellen des Trägers *o* gelingt es leicht, ein beliebiges Niveau in *g* herzustellen, welches sich dann unverändert erhält, so lange in der Flasche noch Wasser ist. Das Rohr *f* führt man im Wasserbade abwärts bis fast auf den Boden.

Fig. 43.



Hat man Gelegenheit in einem Raume abzudampfen, in den während des Abdampfens Niemand kommt, und in welchem auch keine andere

Fig. 44.

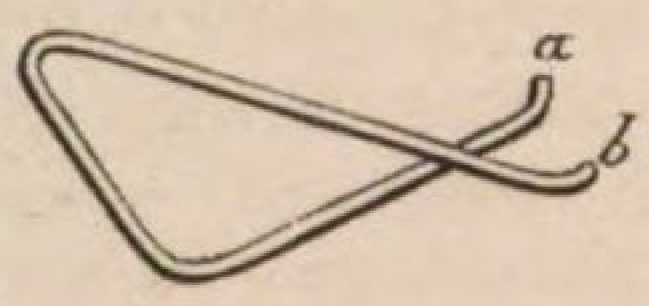


Ursache vorhanden ist, wodurch Staub in der Luft suspendirt wird, so ist dies eine Annehmlichkeit von grossem Belang, denn in dem Falle ist es ein Leichtes, die Flüssigkeit rein zu erhalten; es ist alsdann am besten, die Schalen gar nicht zu bedecken *). Arbeitet man aber in einem Laboratorium mit Anderen zusammen, hat man mit Zugluft zu kämpfen, befinden sich Kohlenfeuer in dem Raume, so kann man nicht sorgfältig genug sein, um die abdampfenden Flüssigkeiten gegen Staub, Asche und Schmutz zu sichern.

*) In meinem Laboratorium dienen zum Abdampfen bei quantitativen Analysen besondere abgeschlossene Arbeitsräume. Die besten sind die, deren Sohle und Decke aus grossen Sandsteinplatten bestehen, und deren Wände gemauert und mit Gypsspeiss glatt verputzt sind. Am obersten Theil der Hinterwand befindet sich ein wagerecht abgehender, nicht zu enger Abzugscanal, der bald in einen besonderen russischen Kamin mündet. In diesen darf keine Feuerung gehen; wohl aber ist es sehr zweckmässig, wenn derselbe unmittelbar neben einem anderen Kamine liegt, welcher durch eine Feuerung, etwa die des Dampfapparates, fortwährend warm bleibt und so den Dunstkamin mit erwärmt. Die Vorderwand des Abdampfraumes besteht aus 18 Decimeter hohen Sandsteinpfosten, in denen mit Holzrahmen versehene Schiebfenster laufen.

Zu dem Behufe deckt man entweder die Schale mit Fliesspapier zu, oder man legt ein aus einem Glasstabe gebogenes Dreieck (Fig. 45) auf dieselbe, breitet darüber ein Blatt Fliesspapier und beschwert dieses durch einen Glasstab, welcher quer darüber gelegt und durch die etwas aufgebogenen Enden des Dreiecks *a* und *b* am Herabfallen gehindert wird. — Als die zweckmässigste Methode jedoch hat sich folgende bewährt.

Fig. 45.



Man lässt sich von einem Siebmacher zwei dünne Holzreifchen (Fig. 46) anfertigen, von denen das eine locker in das andere passt, legt über das kleinere ein Blatt Fliesspapier und schiebt das andere darüber. Man bekommt auf diese Art einen Deckel, der allen Anforderungen entspricht. Er schützt vollkommen gegen Staub, er lässt sich leicht abnehmen, das Papier kann nicht in die Flüssigkeit eintauchen, es hält lange, kann überaus leicht erneuert werden, und das Abdampfen geht ungehindert von Statten.

Fig. 46.



Trotzdem muss man auch bei dieser besten Art des Bedeckens sehr vorsichtig sein, dass nicht durch das Papier selbst die abdampfende Flüssigkeit verunreinigt werde. — Dampft man nämlich eine Flüssigkeit ab, welche saure Dämpfe entlässt, so lösen diese rasch die in dem gewöhnlichen Fliess- und Filtrirpapier nie fehlenden Mengen von Kalk, Eisenoxyd etc. auf, und da die so entstehende Lösung bald in die Abdampfschale heruntertropft, so ist die Ursache der Verunreinigung leicht ersichtlich. — Ist man daher durch die örtlichen Verhältnisse gezwungen, die Schale zu bedecken, so darf dies nur mit Papier geschehen, welches von den in Säuren löslichen Substanzen durch geeignetes Auswaschen befreit ist.

Statt in Porzellanschalen kann der vorliegende Zweck des Abdampfens auch in Glaskolben erreicht werden. Man füllt dieselben nur zur Hälfte an und stellt sie schief. Die Erhitzung kann im Sandbade, über einer Gas- oder Weingeistlampe oder auch recht gut über glühenden Kohlen ausgeführt werden. Bei den letzteren Erhitzungsarten stellt man die Kolben am sichersten auf ein Drahtnetz. — Die Flüssigkeit darf in gelindes Kochen kommen, indem bei der schiefen Lage des Kolbens die Tröpfchen, welche beim Sieden aufspritzen, nicht verloren gehen. — Besser noch als in Kolben wird der Zweck in tubulirten Retorten mit unverschlossenem Tubulus und schräg aufwärts gerichtetem Halse erreicht. Letzterer wirkt wie ein Schornstein, und der so entstehende rasche Luftwechsel befördert das Eindampfen ausserordentlich.

Befindet sich in der abzudampfenden Flüssigkeit ein Niederschlag, so ist es stets am besten, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen, indem beim Abdampfen über freier Lampe oder im Sandbade gar leicht durch Stossen Verlust entsteht. Das Stossen rührt

von kleinen Dampfexplosionen her, welche dadurch entstehen, dass sich, gehemmt durch den Bodensatz, die Wärme nicht gleichförmig vertheilt.

Diesem Uebelstande beugt man mit ziemlichem Erfolge auch dadurch vor, dass man das Abdampfen in einem schief stehenden Tiegel vornimmt, wie Fig. 47 zeigt.

Fig. 47.



Man leitet dabei die Flamme immer so, dass sie den Tiegel über dem Niveau der Flüssigkeit trifft. Doch ist die Anwendung des Wasserbades jedenfalls sicherer.

Soll eine Flüssigkeit ganz zur Trockne gebracht werden, wie dies so oft geschehen muss, so beendigt man das Abdampfen stets im Wasserbade, wenn es irgend möglich ist. Kann dies jedoch wegen der Beschaffenheit der aufgelösten Substanz nicht geschehen, so erreicht man oft seinen Zweck am besten, wenn man den Inhalt der Schale von oben erhitzt, indem man dieselbe in einem Trockenschranke, dessen obere Platte durch eine darüber gehende Flamme (etwa die des Wasser- oder Sandbades) geheizt wird, auf geeignete Art aufstellt oder auch, sofern die Substanz sich in einer bedeckten Platinschale oder einem bedeckten Platintiegel befindet, in dem man die Flamme der Gaslampe von oben auf den Deckel wirken lässt.

Soll die Schale von unten erhitzt werden, so muss man eine Methode wählen, bei der die Hitze gleichmässig wirkt und leicht gemässigt werden kann. Ganz gut eignet sich zu diesem Zwecke ein Luftbad, d. h. eine Schale von Eisenblech, in welche man die Porzellan- oder Platinschale mittelst eines Drahtdreiecks so einhängt, dass sie überall $^1/_4$ oder $^1/_2$ Zoll von dem Eisenblech entfernt ist. Auch der in Fig. 43 abgebildete kupferne Apparat kann als Luftbad dienen, doch leidet er dabei sehr. Will man über der freien Lampe erhitzen, so stelle man die Schale hoch über die Flamme und zwar am besten auf ein Drahtnetz, welches zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze beiträgt. — Das Erhitzen im Sandbade ist weniger zu empfehlen, da sich bei einem solchen die Hitze nicht so rasch mässigen lässt; mehr empfiehlt sich eine mittelst einer Gaslampe erhitzte Eisenplatte.

Mag man nun eine oder die andere Methode wählen, so darf man, sobald der Rückstand anfängt sich zu verdicken, die Schale nicht mehr aus den Augen lassen, damit man dem dann drohenden Spritzen durch Mässigung der Hitze und durch Zertheilung der sich bildenden Krusten mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes gehörig entgegenwirken kann.

Hat eine Salzlösung die Eigenschaft, *sich beim Abdampfen an den Wänden des Gefässes hinaufzuziehen* und diese dann zu übersteigen, wodurch natürlich sehr leicht Verlust herbeigeführt wird, so

erhitzt man zweckmässig nach der zuvor besprochenen Weise von oben. Es werden alsdann die Gefässwände so heiss, dass die sich heraufziehende Flüssigkeit gleich verdampft, das aufgelöste Salz hinterlassend. — Beim Abdampfen auf gewöhnliche Art lässt sich dem Uebelstande in der Regel schon dadurch einigermaassen vorbeugen, dass man den Rand der Schale und den obersten Theil der inneren Wandung mit einer überaus dünnen Talgschicht durch Bestreichen mit dem fettig gemachten Finger überzieht und so die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Gefäss verringert.

Entwickelt sich aus einer Flüssigkeit beim Abdampfen ein Gas in Blasen, so ist besondere Vorsicht nöthig, dass nicht durch Spritzen Verlust entstehe. Am sichersten erhitzt man eine solche in einem schief stehenden Kolben, oder auch in einem Becherglase, welches man, so lange noch Gas entweicht, mit einem grossen Uhrglase bedeckt, das zuletzt gut abgespritzt wird. — Muss das Abdampfen in einer Schale geschehen, so wähle man eine ziemlich geräumige und erhitze am Anfang und bis das Gas grösstentheils entwichen, sehr gelinde.

Soll eine Flüssigkeit bei Abschluss der Luft abgedampft werden, so bringt man sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäss mit Schwefelsäure und evacuirt; oder man bringt sie in eine tubulirte Retorte, durch deren Tubulus Wasserstoffgas oder Kohlensäure mittelst einer Röhre eingeleitet wird, die nicht ganz bis zum Spiegel der Flüssigkeit reicht.

Von viel grösserem Einfluss, als man gewöhnlich glaubt, ist das Material der Abdampfgefässe. Sehr viele Erscheinungen, die bei der Analyse befremdend entgegentreten, können Folge einer Verunreinigung der abgedampften Flüssigkeit durch den Stoff des Gefässes sein, wie denn auch ganz grobe Irrthümer öfters dieser Quelle entstammen.

Ich habe diesen Gegenstand seiner Wichtigkeit halber einer sorgfältigen Prüfung unterworfen (vergl. Belege 1 bis 4).

Es ergibt sich daraus, dass schon destillirtes Wasser, andauernd in Glas (Kolben von böhmischem Glas) gekocht, sehr wägbare Spuren daraus aufnimmt. Die Wirkung ist dadurch bedingt, dass lösliche kieselsaure Salze entstehen. Es ist vorzugsweise Kali oder Natron und Kalk nebst dazu gehörender Kieselsäure, was in Lösung übergeht. In viel höherem Grade wird das Glas gelöst, wenn das Wasser etwas kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält; auch kochende Salmiaklösung greift das Glas stark an. Kochende verdünnte Säuren, natürlich mit Ausnahme der Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure, lösen weniger als reines Wasser. — Porzellan (Berliner Schalen) wird von Wasser weit weniger angegriffen als Glas. Auch alkalische Flüssigkeiten lösen Porzellan weit weniger als Glas, immer aber ist die aufgelöste Menge noch merklich genug. Salmiaklösung greift Porzellan in gleichem Grade wie Glas stark an, verdünnte Säuren wirken auf Porzellan nur wenig lösend, doch aber mehr als auf Glas. — Man ersieht daraus, dass man sich bei sehr genauen Analysen zum Abdampfen hauptsächlich der Platin- oder

Platin-Iridium-, wie auch der Silberschalen bedienen muss. Erstere sind in allen Fällen anwendbar, wenn sich nicht Chlor, Brom oder Jod in freiem Zustande in der Flüssigkeit befindet oder während des Abdampfens bilden kann. Kaustische Alkalien enthaltende Flüssigkeiten können in Platin sehr gut abgedampft werden, aber nicht bis zum Schmelzen des Rückstandes. Silberschalen sind bei sauren Flüssigkeiten stets zu vermeiden, ebenso bei solchen, welche alkalische Schwefelmetalle enthalten, für Lösungen kohlensaurer und ätzender Alkalien aber eignen sie sich gut, ebenso für die der meisten neutralen Salze.

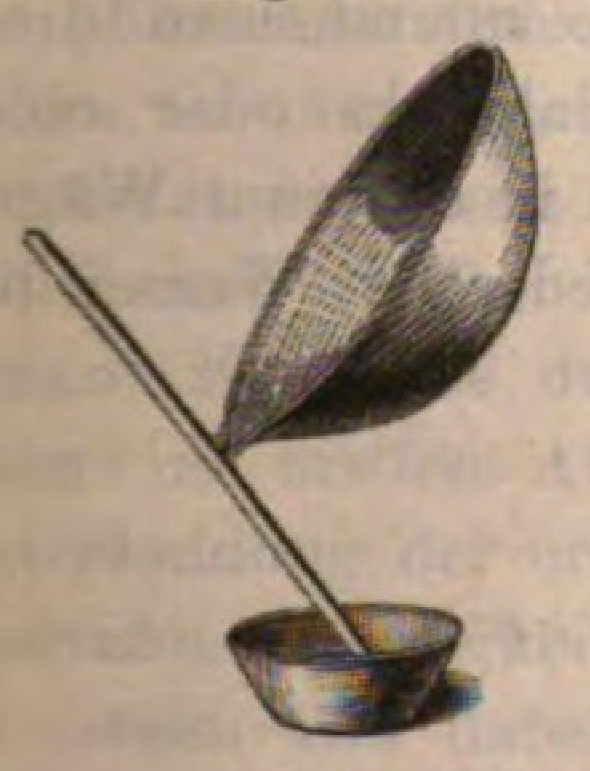
§. 42.

Es bleibt jetzt noch übrig, vom Wägen der durch Abdampfen erhaltenen Rückstände zu sprechen. Wir meinen darunter nur die in Wasser löslichen, denn von den anderen, welche durch Filtration getrennt werden, wird bei der Fällung die Rede sein. — Das Wägen geschieht in der Regel in dem Gefässe, in welchem das Abdampfen zu Ende geführt wurde, am besten in einer mit einem leichten Deckel versehenen Platinschale von 4 bis 8 Centimeter Durchmesser, oder in einem grossen Platintiegel, weil diese bei gleichem Inhalte leichter sind als Porzellangefässe.

Meistens beträgt die Menge der Flüssigkeit so viel, dass es allzu lange aufhalten würde, dieselbe nach und nach in einer so kleinen Schale abzudampfen. Man concentrirt sie in dem Falle in einer grösseren und beendet das Abdampfen in der zum Wägen bestimmten kleineren. Beim Ueberfüllen bestreicht man den Ausguss der Schale mittelst des Fingers sehr dünn mit Talg und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen (Fig. 48).

Zuletzt spült man die Schale vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche aus, bis eine Probe des letzten Waschwassers auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Fig. 48.



Hat man das Salz nunmehr in der Schale, in welcher es gewogen werden soll, und ist die Flüssigkeit soweit verdampft, als dies im Wasserbade zu erreichen ist, so hat man zu unterscheiden, ob das Salz geglüht werden kann oder nicht. Ist das Erstere der Fall, so bedeckt man die Schale mit ihrem Deckel von dünnem Platinblech (in Ermangelung eines solchen wohl auch mit einer dünnen Glasplatte) und erhitzt hoch über der Lampe so lange ganz gelinde, bis alles in der Substanz etwa noch enthaltene Wasser ausgetrieben ist, alsdann stärker bis zum Glühen der Schale. (Eine Glasplatte muss dabei natürlich entfernt werden.) Auch bei diesem Erhitzen lässt man oft zweckmässig die Flamme der Gaslampe schief von oben auf den Deckel wirken, da so ein Verlust durch Spritzen am sichersten vermieden wird. Nach dem Erkalten unter dem

Exsiccator (§. 27) wird das Schälchen nebst seinem Inhalte bedeckt gewogen. Bei Substanzen, welche, wie z. B. Kochsalz, Decrepitationswasser enthalten, ist es sehr zweckmässig, dieselben nach dem Wegnehmen vom Wasserbade und vor dem Erhitzen auf der Lampe der etwas über 100° zu erhaltenden Hitze eines Luft- oder Sandbades oder eines Stubenofens auszusetzen.

Kann der Rückstand nicht geglüht werden, wie z. B. eine organische Substanz, ein Ammonsalz etc., so wird er in dem Schälchen bei einer seiner Natur entsprechenden Hitze getrocknet. In manchem Falle reicht demnach schon die des Wasserbades hin, z. B. bei Salmiak, in anderen muss man ein Oel- oder Luftbad anwenden (s. oben §. 29 u. 30). Stets muss das Trocknen so lange fortgesetzt werden, bis die zwei letzten Wägungen der Substanz, zwischen welchen dieselbe etwa eine halbe Stunde der Trockenhitze ausgesetzt war, völlig übereinstimmen. Das Schälchen beim Wägen zu bedecken, ist dringend anzurathen.

Hat man, wie dies bei Analysen so häufig vorkommt, eine Flüssigkeit, welche eine kleine Menge eines zu wägenden Kali- oder Natronsalzes enthält, neben einer verhältnissmässig grossen eines Ammonsalzes, welches bei der Analyse hinzugekommen ist, so ziehe ich dem oben angegebenen Verfahren das nachstehende vor. Man verdampft die Salzmasse in einer grösseren Schale im Wasserbade, zuletzt auch wohl bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur völlig zur Trockne und bringt dieselbe mit Hülfe eines Platinspatels in eine kleine Glasschale, welche man dann einstweilen unter die Glocke des Exsiccators stellt. Man spült nun die letzten Reste des Salzes mit etwas Wasser aus der grossen in die zum Wägen bestimmte kleine Schale oder den grossen Tiegel, und verdampft zur Trockne. Jetzt bringt man die in der Glasschale befindliche Masse portionenweise oder auf einmal hinzu, verjagt die Ammonsalze durch Glühen und wägt die zurückbleibenden fixen Salze. Sollten in der Glasschale kleine Reste der Masse hängen bleiben, so nimmt man diese am besten mit einer geringen Menge gepulverten Salmiaks oder eines anderen Ammonsalzes auf und bringt sie so ebenfalls in das zum Wägen bestimmte Gefäss; denn würde man die Salzmasse wieder mit Wasser benetzen, so wäre Verlust nur schwer zu vermeiden.

§. 43.

b. Fällung.

Noch häufiger als das Abdampfen kommt bei quantitativen Analysen die Fällung vor, indem sie nicht nur dazu dient, Substanzen in wägbare Formen zu bringen, sondern namentlich auch dazu, sie von einander zu scheiden. — Bei allen durch Fällung vermittelten quantitativen Bestimmungen ist die leitende Idee die, einen unlöslichen Niederschlag von einer Flüssigkeit zu trennen. Bei im Uebrigen gleich bleibenden Umständen müssen demnach die Resultate um so genauer ausfallen, je

mehr die gefällte Substanz den Namen unlöslich verdient, — und bei gleichem Grade der Löslichkeit wird bei dem Niederschlage der kleinste Verlust stattfinden, welcher mit der geringsten Menge Lösungsmittel zusammenkommt.

Hieraus ergibt sich erstens, dass man bei durch sonstige Umstände nicht gehinderter Wahl einen Körper am besten in seiner unlöslichsten Verbindung fällt, — so schlägt man Baryt besser als schwefelsaures denn als kohlensaures Salz nieder; — zweitens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die in der vorhandenen Flüssigkeit nicht unlöslich sind, man danach trachten muss, diese durch Abdampfen erst so viel als thunlich zu entfernen, — so engt man eine verdünnte Strontianlösung erst ein, ehe man den Strontian durch Schwefelsäure fällt; — drittens, dass, wenn es sich um Niederschläge handelt, die zwar in der vorhandenen Flüssigkeit etwas auflöslich, in einer anderen aber, in welche sich die vorhandene durch irgend einen Zusatz verwandeln lässt, unlöslich sind, man danach strebe, diese Veränderung herbeizuführen, — so verwandelt man Wasser durch Zusatz von Alkohol in Weingeist, wenn man Platinsalmiak, Chlorblei, schwefelsauren Kalk etc. vollständig fällen will, so setzt man dem Wasser Ammon zu, um basisch phosphorsaures Bittererdeammon darin unlöslich zu machen etc.

Zum Fällen bedient man sich meistens der Bechergläser. Muss jedoch kochend gefällt oder der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, so wendet man Kolben oder Schalen an, wobei das Material derselben, ebenso wie bei dem Abdampfen, wohl zu berücksichtigen ist.

Je nach der Beschaffenheit der entstandenen Niederschläge werden dieselben von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, entweder durch Decantation, durch Filtration, oder aber durch mit Decantation verbundene Filtration geschieden.

Ehe man jedoch zu einer solchen Abscheidung schreitet, ist vor Allem ins Auge zu fassen, ob man die genügende Menge Fällungsmittel zugesetzt hat, und ob sich der Niederschlag auch schon vollständig gebildet hat. — Zur Entscheidung der letzteren Frage befähigt nur eine genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge, zu deren Erwerbung im dritten Abschnitte die Mittel geboten werden sollen; — zur Entscheidung der ersteren aber genügt es in der Regel, zu der klar abgesetzten Flüssigkeit vorsichtig eine neue Portion des Fällungsmittels zu setzen und dabei zu beobachten, ob hierdurch noch Fällung erfolgt oder nicht. Diese Probe kann aber leicht irre führen, wenn der zu erwartende Niederschlag sich nicht sofort zu bilden pflegt, z. B. bei phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon. Ist solches zu fürchten, so giesse oder pipettire man eine kleine Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, setze Fällungsmittel zu, erwärme, wenn nöthig, und beobachte nach längerer Zeit, ob in der Flüssigkeitsprobe ein neuer Niederschlag entstanden ist oder nicht. Ist ersteres der Fall, so ersieht

man daraus, dass die Hauptmenge der Flüssigkeit noch nicht ausgefällt ist.

In der Regel trennt man die Niederschläge von der Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen; namentlich ist dies bei krystallinischen, pulverigen und gelatinösen Niederschlägen der Fall, während käsige und flockige Niederschläge, zumal wenn die Fällung kochend geschah, oft sogleich abfiltrirt werden können. Doch haben in dieser Beziehung alle allgemeinen Regeln nur eine sehr bedingte Geltung.

§. 44.

α. Fällung mit darauf folgender Decantation.

Setzt sich ein Niederschlag in einer Flüssigkeit so gut ab, dass dieselbe völlig klar abgegossen, mit einem Heber abgezogen, oder mit einer Pipette aufgesaugt werden kann, und geschieht dieses so schnell, dass zu dem Auswaschen nicht allzu lange Zeit erfordert wird, so wählt man, wie z. B. bei Chlorsilber, metallischem Quecksilber etc., zur Abscheidung und Aussüssung derselben oft blosse Decantation.

Will man diese, bei gehöriger Vorsicht ebenso fördernde als genaue, Abscheidungsmethode mit Erfolg ausführen, so ist es in den meisten Fällen nothwendig, gewisse Regeln zu beobachten, um zu bewirken, dass sich die Niederschläge vollständig und schnell absetzen. Als allgemeinen Satz kann man aufstellen, dass Erhitzen des Niederschlages mit der Flüssigkeit ersterem die gewünschten Eigenschaften verleihe; in mehreren Fällen genügt aber zu diesem Behufe Erhitzen allein nicht, in manchen muss geschüttelt werden, wie bei Chlorsilber, in anderen ist Zusatz irgend eines Reagens nothwendig, so der Salzsäure bei Quecksilberfällungen etc. Von diesen Regeln wird unten in dem vierten Abschnitte ausführlich die Rede sein, ebenso von den Gefässen, welche sich zu dieser Art der Fällung bei den verschiedenen Substanzen am besten eignen.

Ist der Niederschlag so oft mit erneuerten Mengen der geeigneten Flüssigkeit ausgewaschen, dass in den letzt abfliessenden Portionen keine Spur einer aufgelösten Substanz mehr zu entdecken ist, so bringt man ihn, wenn er sich noch nicht darin befindet, in einen geeigneten Tiegel oder ein Schälchen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich ab und trocknet oder glüht alsdann den Inhalt, je nachdem es seine Natur verlangt. — Da man bei der angeführten Art des Auswaschens eine viel grössere Menge Wasser braucht, als beim Aussüssen auf Filtern, so kann man mittelst Decantation nur dann genaue Resultate erhalten, wenn die Niederschläge ganz unlöslich sind. Aus demselben Grunde wendet man diese Operation nicht gern an, wenn in den abgegossenen Flüssigkeiten noch sonstige Bestandtheile bestimmt werden sollen.

Um sicher zu sein, dass in den Waschwassern keine Theilchen des Niederschlages mehr enthalten sind, ist es zweckmässig, diese 12 bis 24

Stunden ruhig stehen zu lassen und erst dann wegzugiessen, wenn sich nach dieser Zeit auf dem Boden kein Niederschlag zeigt. Sollte dies der Fall sein, so ist es in der Regel am besten, dessen geringe Menge für sich zu bestimmen, sei es nun, dass man ihn von der anwesenden Flüssigkeit durch Abgiessen oder Filtriren trennt.

§. 45.

β. Fällung mit darauf folgender Filtration.

In den Fällen, in welchen die Decantation nicht anwendbar ist, also bei Weitem in den meisten, wendet man zur Trennung der Niederschläge von Flüssigkeiten die Filtration an, sofern man hoffen kann, durch blosses Auswaschen auf dem Filter den Niederschlag von anhängenden Substanzen vollkommen reinigen zu können. — Ist dies nicht der Fall, also namentlich bei gelatinösen Niederschlägen, z. B. bei Thonerdehydrat, so verbindet man die Filtration mit der Decantation (§. 48).

aa. Filtrirapparat. Das Filtriren geschieht mit sehr wenigen Ausnahmen bei quantitativen Bestimmungen ausschliesslich durch Papier.

Man wählt meist kreisrunde, glatte, selten faltige Filter. Auf die Beschaffenheit des Filtrirpapiers kommt sehr viel an. Es muss, wenn es vorzüglich sein soll, drei Eigenschaften vereinigen; nämlich erstens auch feine Niederschläge völlig zurückhalten, zweitens schnelles Filtriren gestatten und drittens möglichst wenig unorganische Bestandtheile enthalten, namentlich aber keine in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten lösliche.

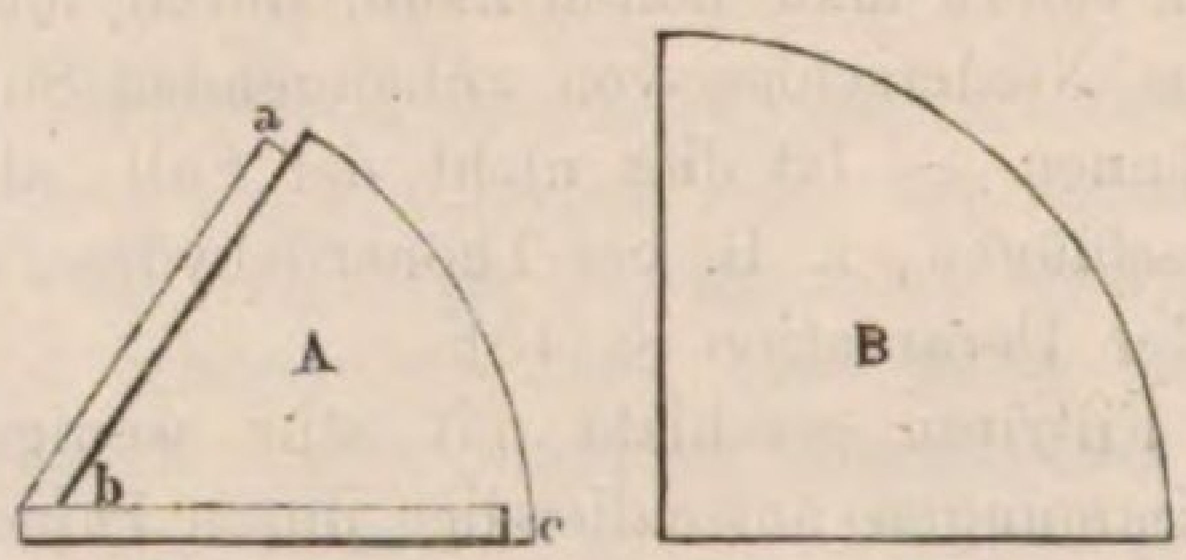
Es hält ziemlich schwer, sich Filtrirpapier zu verschaffen, welches diesen Anforderungen genügend entspricht. — Für das beste wird das unter dem Namen „schwedisches Filtrirpapier" mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell versehene gehalten und demgemäss am theuersten bezahlt. Doch entspricht auch dies nur den beiden ersten Bedingungen, genügt aber bei feinen Arbeiten keineswegs in Betreff der dritten, indem es etwa 0,3 Proc. Asche *) hinterlässt und an Säuren merkliche Spuren von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia abgibt. Zu genauen Versuchen ist es deshalb erforderlich, das Filtrirpapier zuerst mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, dann die Säure mit Wasser vollständig auszuwaschen und das Papier wieder zu trocknen. — Bei Filtern von feinem Papier geschieht dies am besten bei den fertigen Filtern, indem man sie, gerade wie beim Filtriren, fest in einen Trichter setzt; recht gut können dabei mehrere in einander gelegt werden. — Man tränkt dieselben zuerst durch Betröpfeln mit einer Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher reiner Salzsäure mit etwa 2 Thln. Wasser, lässt 10 Minuten stehen, wäscht alsdann durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, am besten warmem, aus, bis jede Spur

*) Die Asche des schwedischen Filtrirpapiers besteht nach einer Analyse von Plantamour aus 63,23 Kieselsäure, 12,83 Kalk, 6,21 Magnesia, 2,94 Thonerde und 13,92 Eisenoxyd in 100 Theilen.

saurer Reaction verschwunden ist, dreht den Trichter mit Papier zu und stellt ihn sammt seinem Inhalte zum Trocknen an einen warmen Ort; — vergl. auch die in meiner qual. Analyse, 10. Auflage, §. 5, Seite 10 gegebene Anweisung zur Darstellung ausgewaschener Filter. — Filtrirpapier, welches Bleioxyd enthält und in Folge dessen durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt wird, ist zu verwerfen*).

In jeder Beziehung anzurathen ist es, geschnittene Filter von verschiedener Grösse vorräthig zu halten. Man schneidet sie entweder nach kreisrunden Stücken Pappe oder Blech, oder noch zweckmässiger mit Hülfe der Mohr'schen Schablonen, Fig. 49, welche man von Blech in verschiedenen Grössen anfertigen lässt. Das Papierblatt, aus welchem das Filter geschnitten werden soll, wird doppelt zusammengefaltet, so dass die Kanten einen rechten Winkel bilden, alsdann in die Schablone *A* eingelegt, das Blech *B*, dessen Schenkel etwas weniges kürzer sind, als die der Grundfläche *A*, darüber geschoben und das überstehende Papier mit einer Scheere abgeschnitten. Auf diese Art gemachte Filter sind völlig rund und einander ganz gleich.

Fig. 49.



Den Filtern (und somit auch den Schablonen) gibt man zweckmässig folgende Ausdehnungen im Radius: 3, 4, 5, 6,5 und 8 Centimeter, und wählt sie beim Gebrauche in der Art aus, dass sie von dem Niederschlage, nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, nicht mehr als halb gefüllt werden.

Was die Trichter betrifft, welche man am besten von Glas nimmt, so ist es, wenn sie zu quantitativen Analysen geschickt sein sollen, ganz besonders wichtig, dass sie im geeigneten Winkel (60^0) geneigt und nicht bauchig sind.

Die Filter dürfen nicht über den Rand des Trichters herausragen; am besten ist es, wenn ihre Radien eine oder zwei Linien kleiner sind, als die der Trichter. Sie werden fest in diese eingedrückt, so dass das Papier an den Wänden überall anliegt, alsdann mit Wasser angefeuchtet und dieses abtröpfeln gelassen, nicht oben ausgegossen.

Die Trichter werden beim Filtriren auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches ihnen nicht gestattet, ihre Lage zu verändern. Die Form und Einrichtung der Gestelle, welche mir von allen als die einfachste und praktischste erscheint, ist in Figur 50 und 51 abgebildet.

Das Gestell, welches Fig. 50 darstellt, eignet sich besonders für grössere Trichter und wird deshalb etwas massiver gemacht, als das zur Aufnahme kleinerer Trichter bestimmte, in Fig. 51 abgebildete.

*) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. 112. 127.

Die Gestelle werden von festem Holze gemacht. Der den oder die Trichter tragende Arm muss sich ohne alle Mühe auf- und abschieben

Fig. 50.

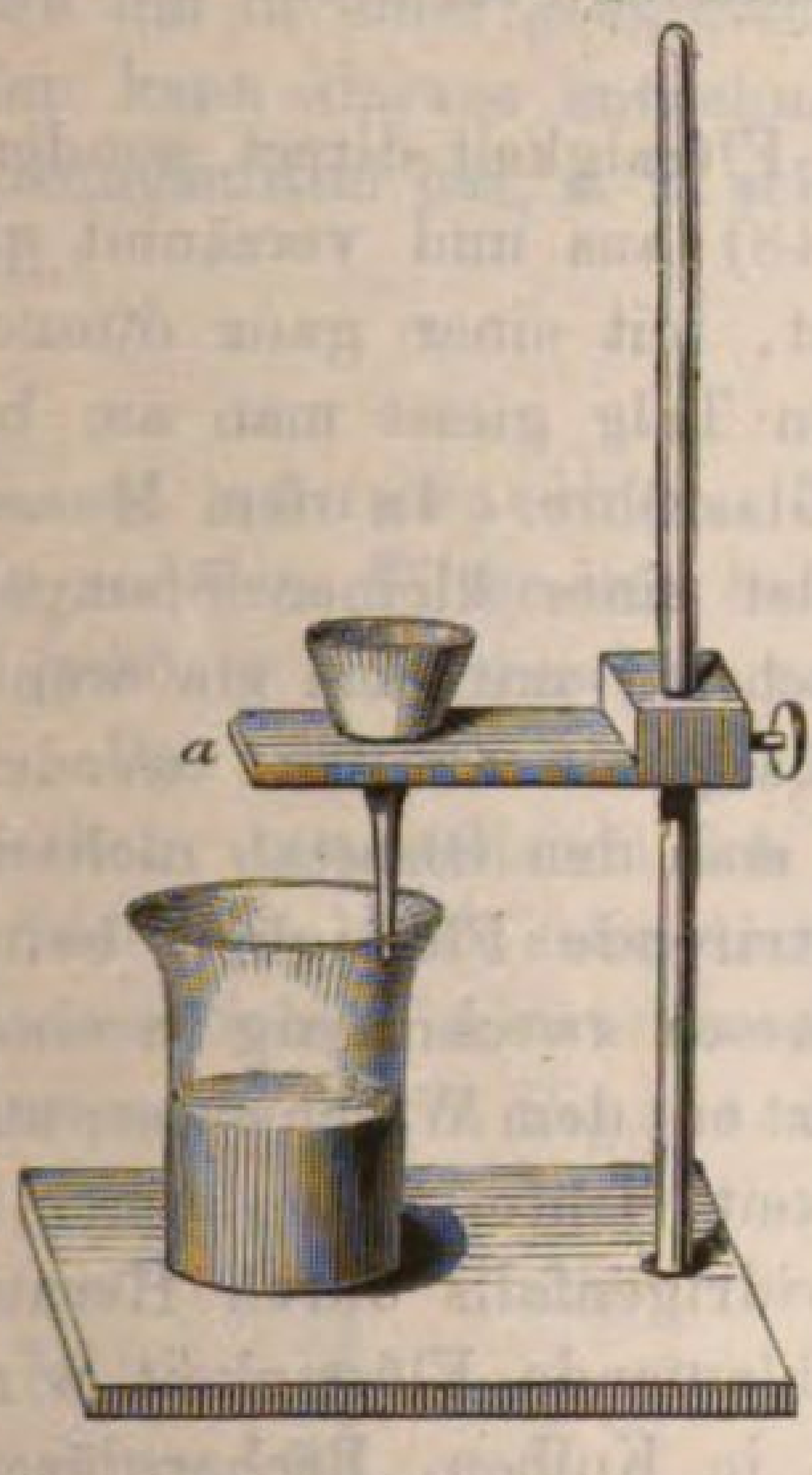
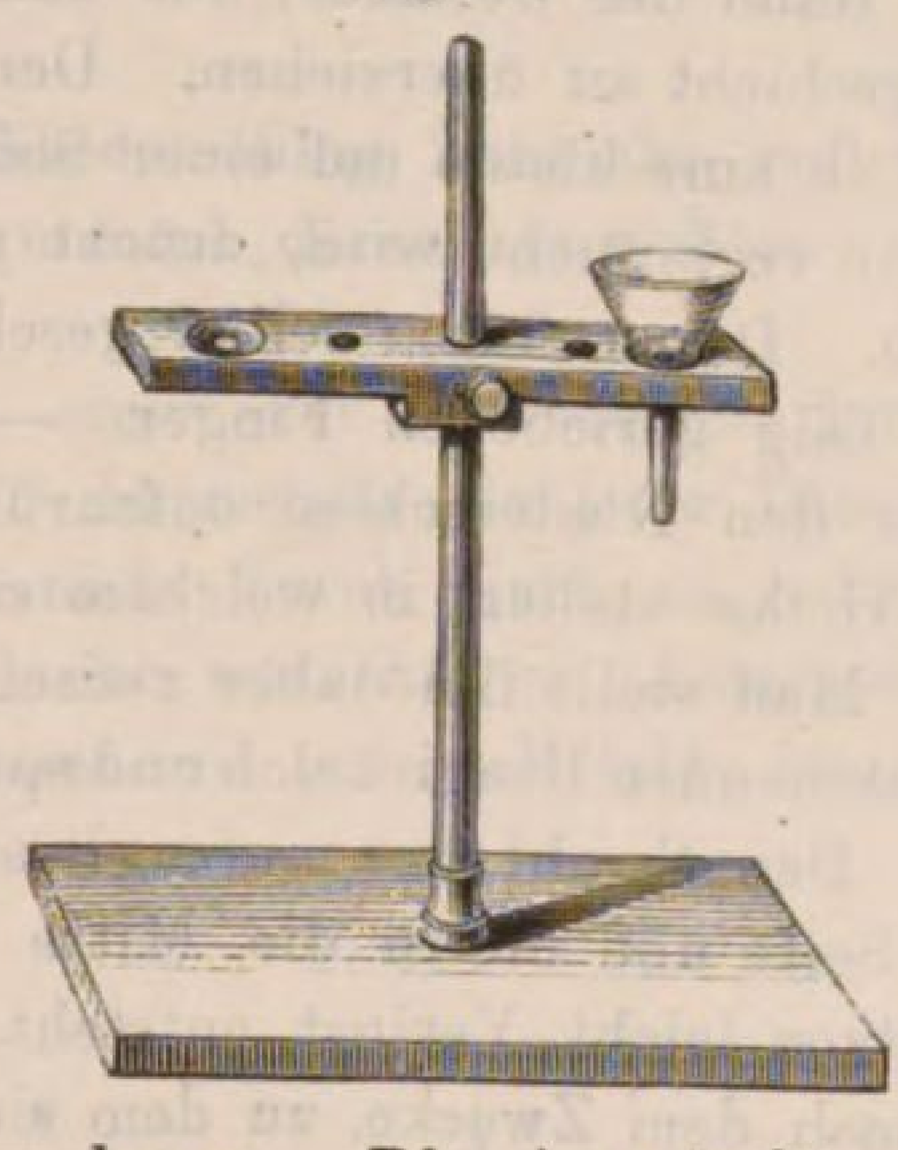


Fig. 51.



und mittelst der Schraube ganz feststellen lassen. Die Ausschnitte für die Trichter müssen, damit diese festsitzen, nach unten konisch verlaufen. Als eine grosse Bequemlichkeit dieser Gestelle ist zu rühmen, dass man die ganze Einrichtung mit grösster Leichtigkeit und ohne irgend etwas zu verändern, hin- und hertragen kann.

§. 46.

bb. Regeln beim Filtriren.

In Bezug auf die abzufiltrirenden Niederschläge ist ebenfalls Mancherlei zu beobachten. — Sind dieselben käsig, flockig, gelatinös oder krystallinisch, so hat man nicht zu fürchten, dass die Flüssigkeit trüb durchs Filter gehe; — bei feinpulverigen Niederschlägen hingegen ist es, um dies zu verhüten, in der Regel nothwendig, immer aber rathsam, den Niederschlag sich setzen zu lassen, alsdann zuerst die überstehende Flüssigkeit durchzufiltriren und zuletzt den Niederschlag aufs Filter zu bringen. Meistens verfährt man in gleicher Weise auch bei Niederschlägen von anderer Beschaffenheit, zumal bei solchen, welche sich erst bei längerem Stehen vollständig abscheiden. — Wenn nichts entgegensteht, ist es zweckmässig, heiss gefällte Niederschläge vor dem Erkalten abzufiltriren; denn heisse Flüssigkeiten filtriren schneller als kalte. — Dem sehr unangenehmen Umstande, dass Niederschläge mit durch die Filter gehen, beugt man öfters mit Erfolg durch Abänderung der Flüssigkeit vor; so geht schwefelsaurer Baryt mit Wasser leicht durchs Filter, weit weniger leicht aber nach Zusatz von Salzsäure oder

Salmiak. Findet man beim Filtriren, dass das Filter von dem Niederschlag viel mehr als halb voll werden würde, so nimmt man noch ein zweites; denn würde man das erste zu sehr anfüllen, so liesse sich der Niederschlag nicht gehörig auswaschen.

Beim Filtriren giesst man niemals eine Flüssigkeit direct, sondern immer mit Hülfe eines Glasstabes (siehe Fig. 48) aus und versäumt nie den Rand des Gefässes, aus dem man ausgiesst, mit einer ganz dünnen Talgschicht zu überziehen. Den erforderlichen Talg giesst man am besten in eine kleine auf einer Seite verkorkte Glasröhre. In dem Maasse als er verbraucht wird, drückt man ihn mittelst eines kleinen Stempels nach. Das Anfetten selbst geschieht am einfachsten mit dem ein wenig am Talg geriebenen Finger. — Soll die Flüssigkeit abfiltrirt werden, ohne den Niederschlag aufzurühren, so darf man den Glasstab nicht in das Gefäss stellen, in welchem sich die abzufiltrirende Flüssigkeit befindet. Man stellt ihn daher zwischen dem Aufgiessen zweckmässig in einen feststehenden Reagirkelch und spült diesen zuletzt mit dem Waschwasser aus.

Den Strahl der aufzugiessenden Flüssigkeit richtet man immer an die Seite und nie in die Mitte des Filters, widrigenfalls durch Herausspritzen leicht Verlust entsteht. — Die durchlaufende Flüssigkeit wird, je nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt ist, in Kolben, Bechergläsern oder Schalen aufgefangen. Man hat streng darauf zu achten, dass die Tropfen am Rande heruntergleiten und nicht mitten in die Flüssigkeit fallen, wodurch leicht etwas herausgespritzt würde. Am besten legt man die Röhre des Trichters an den oberen Theil der inneren Wandung des Gefässes, wie es die Fig. 50 zeigt, an.

Filtrirt man an völlig staubfreien Orten, so ist es nicht nothwendig, den Trichter und das zur Aufnahme des Filtrats dienende Gefäss zu bedecken; in der Regel aber ist dies unerlässlich. Man bedient sich dazu runder Scheiben von Fensterglas. An denen, die das eben genannte Gefäss bedecken sollen, bringt man mit Hülfe eines Schlüssels, dessen Bart einen zum Herausbrechen geeigneten Einschnitt hat, an der Seite einen Ausschnitt an von der Weite der Trichterröhre. In der Mitte durchlöcherte Scheiben taugen zu diesem Behufe nicht.

Hat man Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter gebracht und das Gefäss, in dem sie enthalten waren, wiederholt mit Wasser ausgespült, so ist es doch häufig der Fall, dass noch kleine, mit dem Glasstabe nicht herauszubringende Antheile des Niederschlages an den Wänden haften. Dieselben bringt man, sofern sie sich in einem Becherglase oder einer Schale befinden, vermittelst einer Feder, welcher man nur einen kleinen Rest ihrer Fahne gelassen und diesen gerade abgeschnitten hat, in der Regel leicht heraus. Aus Kolben entfernt man kleine Reste schwerer Niederschläge, sofern solche nicht anhaften, leicht dadurch, dass man den Kolben verkehrt über den Trichter hält und einen Wasserstrahl in ersteren einbläst. Es geschieht mittelst der in Fig. 53 abgebildeten Spritzflasche, wenn man den äusseren Theil der ins Wasser tauchenden

Röhre, statt abwärts, wie es die Figur zeigt, aufwärts richtet. — Lässt sich ein Niederschlag auf mechanische Weise nicht herausbringen, so löst man ihn in einer geeigneten Flüssigkeit und fällt die Lösung neuerdings. Man kann daraus entnehmen, dass man Körper, für welche man keine Lösungsmittel hat, z. B. schwefelsauren Baryt, nicht in Kolben ausfällen soll.

§. 47.

cc. Auswaschen. Nachdem der Niederschlag nunmehr vollständig auf dem Filter ist, hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass er gehörig ausgewaschen werde.

Das Auswaschen geschieht mittelst einer der bekannten Spritzflaschen, von welchen ich die in Fig. 53 dargestellte in jeder Hinsicht vorziehe. — Man sehe darauf, dass man nicht durch einen zu heftigen Wasserstrahl Verlust veranlasse. — Zu recht vorsichtigem Auswaschen kann auch der in Fig. 54 abgebildete Apparat mit gutem Erfolge benutzt

Fig. 52.



Fig. 53.



Fig. 54.



werden, dessen Construction keiner weiteren Erläuterung bedarf. Die Spitze *a* ist an ihrem Ende ausgezogen und abgekneipt. Dreht man den Kolben um, so läuft aus derselben von selbst ein continuirlicher feiner Strahl aus.

Werden Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so bedient man sich, wenn sonst nichts im Wege steht, am besten des heissen. Die Arbeit wird dadurch wesentlich gefördert. — Zum Auswaschen mit siedendem Wasser eignet sich besonders die Spritzflasche Fig. 53. Um das Anfassen zu erleichtern, dient die mit Draht an die Flasche befestigte hölzerne Handhabe. Will man eine solche nicht anbringen, so umwickelt man den Hals des Kolbens hinlänglich dick mit Bindfaden.

Beim Auswaschen gilt als Regel, dass man die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit erst vollständig ablaufen lässt, bevor man Waschwasser aufgiesst. Beim Aufspritzen des letzteren hat man einerseits zu beachten, dass man die oberen Ränder des Filters gehörig auswäscht, andererseits, dass sich im Niederschlage keine Kanäle bilden, durch welche

die aufgegossene Flüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu durchsickern. Sind solche entstanden, und gelingt es nicht, durch den Wasserstrahl den Niederschlag gehörig zu zertheilen, so rührt man denselben mit einem kleinen Platinspatel oder Glasstabe vorsichtig um.

Das Auswaschen ist beendigt, wenn alle zu entfernenden löslichen Stoffe weggewaschen sind. Wer der Beendigung des Auswaschens die gehörige Aufmerksamkeit zuwendet, vermeidet eine der Klippen, an welchen Anfänger, zum Nachtheil der Genauigkeit zu erhaltender Resultate, am häufigsten anstossen. — In der Regel genügt es, einen Tropfen des letztablaufenden Waschwassers auf einem reinen Platinbleche langsam verdampfen zu lassen und sich hierdurch zu überzeugen, ob noch ein Rückstand bleibt oder nicht. Sind jedoch die auszuwaschenden Niederschläge im Waschwasser nicht ganz unlöslich, wie z. B. schwefelsaurer Strontian, so muss man zu specielleren Erkennungsmitteln, die unten angegeben werden sollen, seine Zuflucht nehmen. Niemals sollte man das Auswaschen nach blossem Dafürhalten und Meinen einstellen, — Gewissheit gibt nur die Prüfung.

In früherer Zeit wandte man bei länger fortzusetzenden Auswaschungen continuirlich wirkende Waschflaschen an. Da sich aber bei ihrer Verwendung leicht Kanäle in den Niederschlägen bilden, da man eine sehr grosse Menge Waschwasser gebraucht, um den Zweck zu erreichen, und da die Verwendung heissen Wassers ausgeschlossen ist, so sind sie in neuerer Zeit bei analytischen Arbeiten ganz ausser Gebrauch gekommen, indem man bei den Niederschlägen, welche sich schwer auswaschen lassen, lieber das in §. 48 angeführte Verfahren anwendet. — Wer sich für die Construction continuirlich wirkender Waschflaschen interessirt, findet solche beschrieben und abgebildet im Handwörterbuch der Chemie, 2. Auflage, Band 2, Seite 584 bis 586.

§. 48.

γ. Fällung mit darauf folgender Decantation und Filtration.

Hat man mit Niederschlägen zu thun, welche sich vermöge ihrer gelatinösen Beschaffenheit oder weil ihnen mitgerissene Salze fest anhaften, auf dem Filter nicht vollständig oder nur mit Mühe würden auswaschen lassen, so lässt man den Niederschlag sich so gut als möglich absetzen, giesst die fast klare Flüssigkeit durch das Filter, rührt den Niederschlag mit der zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit auf, erhitzt damit wohl auch in geeigneten Fällen zum Sieden, lässt wieder absitzen und wiederholt dies, bis der Niederschlag fast ganz ausgewaschen ist. Man bringt ihn jetzt erst aufs Filter und vollendet das Auswaschen mit der Spritzflasche (vergl. §. 47). Diese Methode verdient die beste Empfehlung; nur mit ihrer Hülfe lassen sich viele Niederschläge völlig auswaschen.

Will man einen durch Decantation ausgewaschenen Niederschlag nicht wägen, sondern denselben wieder lösen, so beendigt man das Auswaschen gänzlich durch Decantiren und bringt den Niederschlag gar nicht aufs Filter. Beim Lösen des Niederschlages tröpfelt man alsdann das Lösungsmittel auf das Filter und lässt es durch dieses hindurch in das den Hauptniederschlag enthaltende Gefäss fliessen.

Kann man nun auch das Ende des Auswaschens dadurch in der Regel leicht erkennen, dass man eine Probe des Waschwassers auf eine der Substanzen prüft, welche in der auszuwaschenden Lösung anfangs enthalten war (z. B. auf Salzsäure mit Silberlösung), so ist doch dies Verfahren nicht immer anwendbar. Man befolgt in solchen Fällen oder auch überhaupt beim Decantiren zweckmässig das von Bunsen angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man das Auswaschen bis zur 10000fachen Verdünnung der nach dem ersten Abgiessen in dem Becherglase zurückgebliebenen Flüssigkeit fortsetzt. Die 10000fache Verdünnung aber erreicht man in der Weise, dass man auf einem Papierstreifen die Höhe vom Boden des Glases bis zum Niveau der Flüssigkeit misst, welche nach dem ersten Abgiessen mit dem Niederschlage zurückgeblieben ist. Alsdann giesst man das cylindrische Becherglas mit Wasser (wo es angeht, siedend heissem) voll, misst die ganze Höhe der Flüssigkeit und theilt diese Länge durch die zuerst gefundene. So oftmal man aufgiesst, so oft nimmt man die gleiche Procedur vor und multiplicirt jedesmal den Quotienten mit der zuvor erhaltenen Zahl, bis die 10000 erreicht sind.

§. 49.

Weitere Behandlung der Niederschläge.

Ehe man nun zum Wägen der Niederschläge übergehen kann, hat man als letzte Bedingung noch die zu erfüllen, sie in eine ihrer Zusammensetzung nach völlig bekannte Form überzuführen. Es geschieht dies entweder durch Glühen oder durch Trocknen. Das letztere ist umständlicher und gibt leicht weniger genaue Resultate, als das erstere; daher man es in der Regel nur bei Niederschlägen anwendet, die ohne vollständige oder theilweise Verflüchtigung nicht geglüht werden können, oder deren Glührückstände keine stets gleiche Zusammensetzung haben, — so bestimmt man z. B. Schwefelquecksilber, Schwefelarsen und manche andere Schwefelmetalle durch Trocknen, ferner Cyansilber, Kaliumplatinchlorid etc. Ist zwischen Trocknen und Glühen der Niederschläge die Wahl gestattet, wie z. B. bei schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd und vielen anderen Verbindungen, so zieht man das letztere dem ersteren fast immer vor.

§. 50.

aa. Trocknen der Niederschläge.

Wenn ein Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet worden ist, so hängen kleine Theile desselben dem Papiere so fest an, dass sie nicht vollständig von demselben entfernt werden können. Das Wägen getrockneter Niederschläge setzt demnach bei allen genaueren Bestimmungen ein Mittrocknen und Mitwägen der Filter voraus. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grosser, in einander liegender Filter, nahm nach dem Trocknen das äussere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, gleich grosse Filter seien gleich schwer. Diese Annahme darf jedoch bei genauen Analysen nicht gestattet werden, denn jeder Versuch zeigt, dass zwei auf diese Art für gleich gerechnete Filter selbst bei geringem Durchmesser um 20, 30 oder mehr Milligramme differiren. — Zur Erlangung genauer Resultate muss dasselbe Filter, in dem der Niederschlag gesammelt werden soll, vor dem Abfiltriren getrocknet und gewogen werden. Die Temperatur, bei der es getrocknet wird, muss jener gleich sein, welcher man später den Niederschlag aussetzen will. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Papier des Filters keine Substanzen enthalten darf, welche von der zu filtrirenden Flüssigkeit gelöst werden würden.

Das Trocknen geschieht je nach der erforderlichen Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, das Wägen immer in einem verschliessbaren Gefässe, meistens zwischen zwei durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern (Fig. 30) oder in einem Platintiegel. Ist das Filter dem Anscheine nach trocken, so bringt man es zwischen die erwärmten Uhrgläser oder in den erwärmten Tiegel, lässt unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten, wägt, setzt die wieder geöffneten Uhrgläser oder den Tiegel mit dem Filter nochmals eine Zeit lang der Trockenhitze aus und wägt nach dem Erkalten aufs Neue.

Ist das Gewicht constant geblieben, so ist das Trocknen des Filters beendigt. Man hat sich nichts weiter zu notiren, als das Gewicht der durch die Klammer gehaltenen Uhrgläser oder des Tiegels und des trockenen Filters zusammen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages und nachdem das Waschwasser möglichst abgetropft ist, nimmt man das Filter mit dem Niederschlage vom Trichter, legt es zusammengefaltet auf Fliesspapier, lässt es vor Staub geschützt an einem mässig warmen Orte ziemlich trocken werden, bringt es zuletzt in eins der anfangs mitgewogenen Uhrgläser oder den nicht bedeckten Platintiegel und trocknet es bei der geeigneten Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade. Hält man das Trocknen für

beendigt, so legt man das zweite Uhrglas oder den Deckel des Tiegels auf, schiebt bei Anwendung von Uhrgläsern die Klammer darüber, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Man setzt alsdann das Filter mit dem Niederschlage aufs Neue der zum Trocknen bestimmten Temperatur aus und beendigt den Versuch erst, wenn die beiden Wägungen ganz genau, oder bis auf wenige Decimilligramme übereinstimmen. — Zieht man von dem gefundenen Gesammtgewichte das oben notirte ab, so bleibt das des getrockneten Niederschlages.

Füllt der Niederschlag das Filter ziemlich an, hält er viel Wasser zurück, oder ist das Papier sehr dünn, so dass man das Abnehmen des Filters vom Trichter nicht ohne Gefahr, ersteres zu zerreissen, bewerkstelligen kann, so lässt man es in dem Trichter fast trocken werden, indem man denselben, mit Fliesspapier zugedreht, in einem zerbrochenen Becherglase (Fig. 55) oder dergleichen auf den Dampfapparat, das Sandbad, den Ofen oder eine erhitzte Eisenplatte stellt. Sehr gut dienen zu diesem Zwecke unten und oben offene Kegel von Steingut oder auch von Weissblech. Die kleineren lasse ich 10 Cm., die grösseren 12 Cm. hoch anfertigen. Der untere Durchmesser beträgt 7 bis 8, der obere 4 bis 6 Cm. (Fig. 56).

Fig. 55.

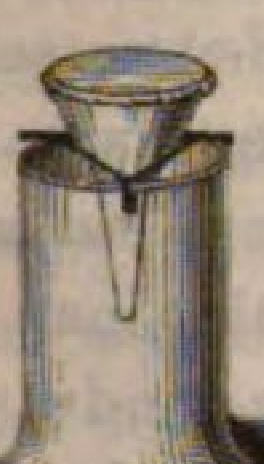


Fig. 56.



§. 51.

bb. Glühen der Niederschläge.

Es war in früheren Zeiten üblich, Niederschläge, deren Gewicht man nach dem Glühen bestimmen wollte, mit dem Filter zu trocknen, alsdann in einen Tiegel zu schütten, das Filter rein abzuschaben und den so von letzterem getrennten Niederschlag zu glühen. Man gab auf diese Weise die, trotz des Abschabens, am Papier immer noch haftenden Theilchen verloren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man genauere Resultate erhält, wenn man das Filter beim Glühen des Niederschlages verbrennen lässt und das Gewicht der Filterasche in Rechnung bringt.

Wenn man, dem in §. 45 gegebenen Rathe folgend, immer Filter von derselben Grösse verwendet, so hat man, so lange man dasselbe Papier benutzt, nur einmal nothwendig, die Quantität der Asche für jede Filtergrösse zu bestimmen, doch müssen gesonderte Bestimmungen vorgenommen werden für die gewöhnlichen Filter und für die mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen. Durchschnittlich hinterlässt so ausgewaschenes Papier halb so viel Asche als nicht ausgewaschenes. Man nimmt

zu dem Behufe 10 Filter (oder ein gleiches Gewicht von Abfällen desselben Papiers) und lässt sie in einem schief zu stellenden Platintiegel oder in einer Platinschale verbrennen, glüht, bis jede Spur Kohle verbrannt ist, bestimmt die Menge der Asche und findet so, indem man das erhaltene Gewicht mit 10 dividirt, die Aschenquantität, welche ein Filter durchschnittlich hinterlässt, mit hinreichender Genauigkeit.

Bei dem Glühen der Niederschläge selbst hat man folgende Punkte besonders zu beachten:

1) dass in keiner Weise ein Verlust entsteht;
2) dass die geglühten Niederschläge wirklich die Körper sind, als welche man sie in Rechnung bringt;
3) dass die Filter vollständig verbrennen;
4) dass die Tiegel nicht angegriffen werden.

Je nach den sogleich näher zu bezeichnenden Umständen wählt man nun in der Regel eine der beiden folgenden Methoden, die ich unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen für die einfachsten und besten halte. — Gleichgültig übrigens, welche man anwendet, dem Glühen muss ein vollständiges Trocknen der Niederschläge vorausgehen; denn glüht man sie feucht, so entsteht, namentlich bei denen, die im trockenen Zustande sehr leicht und locker sind, wie z. B. Kieselsäure, dadurch Verlust, dass die stürmisch entweichenden Wasserdämpfe kleine Theilchen des Niederschlages mitreissen. Auch bei solchen ist ein recht vollständiges Austrocknen unerlässlich, welche, wie z. B. Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, harte Stückchen bilden; sie werden, wenn sie innen noch feucht sind, beim Glühen öfters mit Heftigkeit umhergeworfen. — Zum Behufe solchen Trocknens lässt man das Filter am besten im Trichter und vollführt es, wie Fig. 55 und 56 zeigt, auf einem Sandbade, Wasserbade, Stubenofen oder dergleichen.

Was Grad und Dauer des Glühens betrifft, so hängen diese von der Beschaffenheit der Niederschläge ab, und würde man deren Eigenschaften und Verhalten in der Glühhitze nicht kennen oder nicht berücksichtigen, so müssten durch zu viel oder zu wenig, durch zu kurz oder zu lang erhebliche Fehler entstehen. In der Regel ist ein mässiges und etwa 5 Minuten fortgesetztes Glühen ausreichend und entsprechend, doch erleidet die Regel mancherlei Ausnahmen, die unten bei den einzelnen Fällen besprochen werden sollen.

Ist zwischen Porzellan- und Platintiegel die Wahl gestattet, so greift man immer nach letzterem, weil er bei gleichem Inhalte von geringerem Gewicht, unzerbrechlich und leichter zum Glühen zu bringen ist. Man wähle dabei keinen zu kleinen Tiegel, weil bei Anwendung eines solchen weit leichter Verlust entsteht. In den meisten Fällen hat ein Tiegel von etwa 4 Cm. Höhe und 3,5 Cm. Durchmesser gerade die rechte Grösse. — Dass der Tiegel vollkommen rein sein müsse, innen wie aussen, versteht sich von selbst. Man gewöhne sich daran, die Platintiegel nach jedesmaligem Gebrauche zu reinigen und zu poliren. Es geschieht dies nach

dem Vorschlage von Berzelius, den Erdmann neuerdings wiederholt hat und den ich sehr bewährt gefunden habe, durch Abreiben mit nassem Seesand, dessen Körner alle rund sind und nicht ritzen. In wenigen Minuten ist der Zweck erreicht. Man hat dann die Freude, die Tiegel immer ganz blank zu haben, und den Gewinn, dass sie weit länger halten. Das Abreiben geschieht mit dem Finger. Diese Art der Reinigung ist um so nothwendiger, wenn man über Gaslampen glüht, da in der starken Hitze derselben die Tiegel sich bald mit einem grauen Häutchen überziehen, welches durch eine oberflächliche Auflockerung des Gefüges des Platins bedingt ist und sich durch Reiben mit Seesand leicht beseitigen lässt. Eine nennenswerthe Gewichtsabnahme des Tiegels findet hierbei nicht statt (Erdmann*). Das von den Platintiegel Gesagte gilt auch von den jetzt häufig vorkommenden und sehr empfehlenswerthen Tiegeln von Iridium-Platin; nur ist bei diesen in Folge grösserer Härte der Legirung die Wiederherstellung der Politur etwas schwieriger. — Bekommen die Platin- oder Iridiumplatintiegel Flecken, die ohne zu grosse Abnutzung mit Sand nicht wegzubringen sind, so schmelzt man im Tiegel etwas saures schwefelsaures Kali, schwenkt das Flüssige an den Wänden umher und kocht zuletzt den Tiegel nach dem Erkalten mit Wasser aus. Ist er aussen stark beschmutzt, so stellt man ihn entweder in einen grösseren, füllt den Zwischenraum mit saurem schwefelsauren Kali aus und erhitzt zum Schmelzen, oder man legt ihn auf ein Platindreieck, erhitzt zum Glühen und bestreut ihn mit gepulvertem sauren schwefelsauren Kali. Statt des sauren schwefelsauren Kalis kann man auch Borax anwenden. — Nie vergesse man zuletzt den Tiegel wieder mit Seesand zu poliren.

Ist der Tiegel rein, so stellt man ihn auf ein gleichfalls reines Dreieck von Platindraht (Fig. 57), glüht, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Es ist dies zwar nicht unerlässlich nöthig, aber gut, auf dass das Wägen des leeren und gefüllten Tiegels unter möglichst gleichen Umständen geschehe. — Man kann den leeren Tiegel allerdings auch nach dem Glühen des Niederschlags wägen, doch ist das Wägen vorher meistens vorzuziehen.

Fig. 57.



Das Glühen bewerkstelligt man mit Hülfe einer Berzelius'schen Weingeistlampe oder einer Gaslampe, oder aber, sofern eine solche zu Gebote steht, in einer zum Glühen erhitzten Muffel. — Bedient man sich der Bunsen'schen Gaslampe, so bringt man zuvor den dazu gehörenden durchbohrten Porzellanteller auf den zu seiner Stütze bestimmten aus 6 Radien bestehenden Träger (s. Fig. 42). — Beim Glühen über Lampen hat man stets zu beachten, dass sich reducirbare Oxyde auch im bedeck-

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 117.

ten Tiegel reduciren können, wenn sie mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen in Berührung kommen. Dieser Uebelstand tritt besonders leicht bei Gaslampen ein. Man vermeidet ihn, wenn man die Flamme nicht grösser macht als nöthig, wenn man den Tiegel in den oberen Theil derselben hängt und wenn man ihn bei schiefer Stellung vorzugsweise von hinten erhitzt.

Wir gehen nun zur Beschreibung der speciellen Methoden über.

§. 52.

Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter).

Man kann dieselbe anwenden, sofern durch Einwirkung der Kohle des Filters auf den Niederschlag eine Reduction desselben nicht zu befürchten ist und führt sie also aus:

Nachdem das Filter im Trichter vollkommen trocken geworden, biegt man die Wände desselben oben gegen einander, so dass sich der Niederschlag wie in einem kleinen Beutel befindet, setzt es in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ganz gelinde, so dass das Filter langsam verkohlt, nimmt nun den Deckel weg (der inzwischen zweckmässig auf eine Porzellanschale oder in einen Porzellantiegel gelegt wird), legt den Tiegel schief und erhitzt stärker, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, bedeckt wieder, glüht, sofern nöthig, noch einige Zeit, lässt so weit erkalten, dass der Tiegel zwar noch heiss, aber nicht mehr glühend ist, bringt ihn mittelst einer geeigneten Zange von Messing*) oder blankem Eisen

Fig. 58.

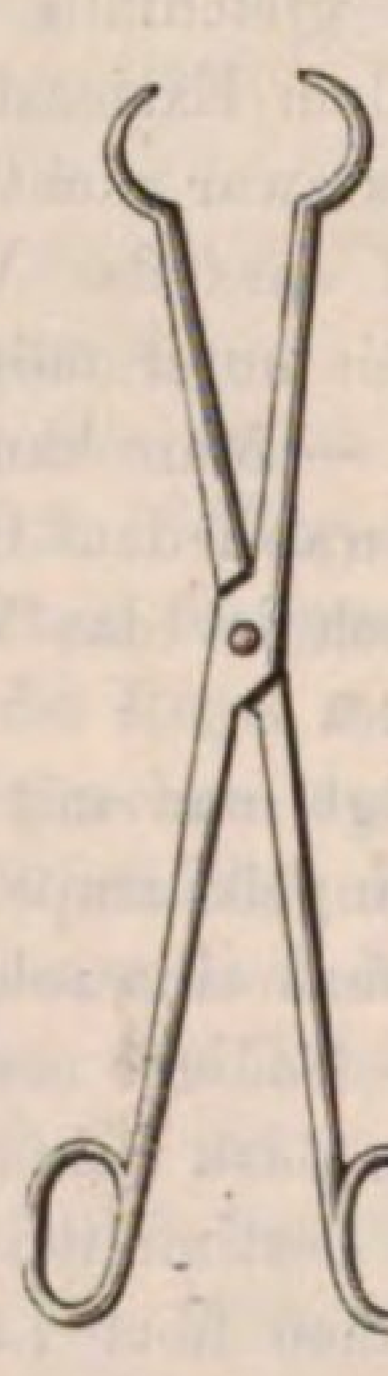


Fig. 59.

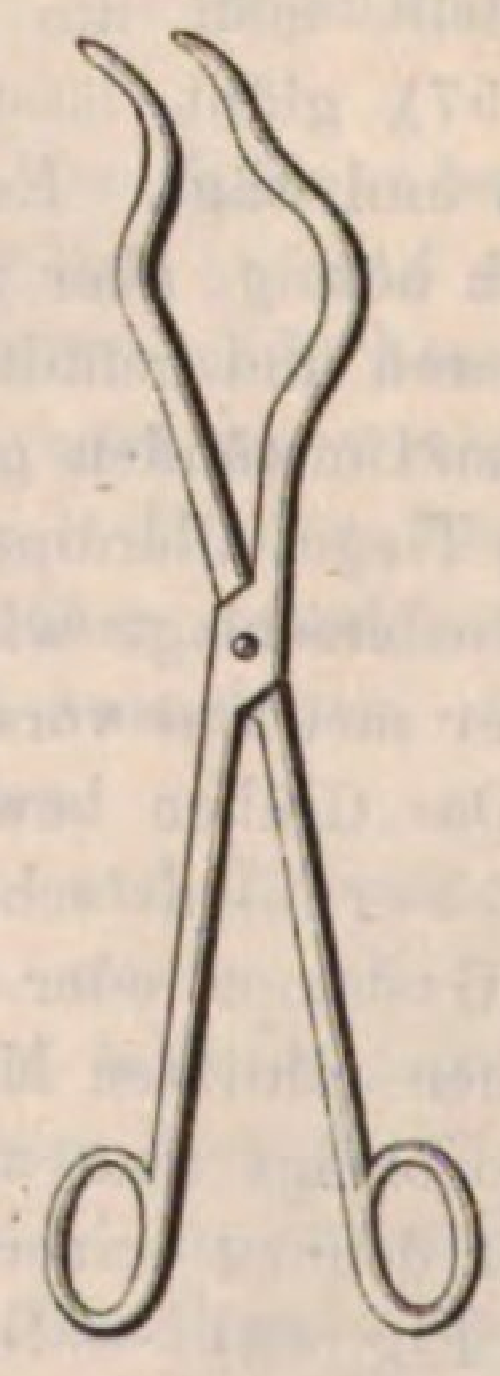
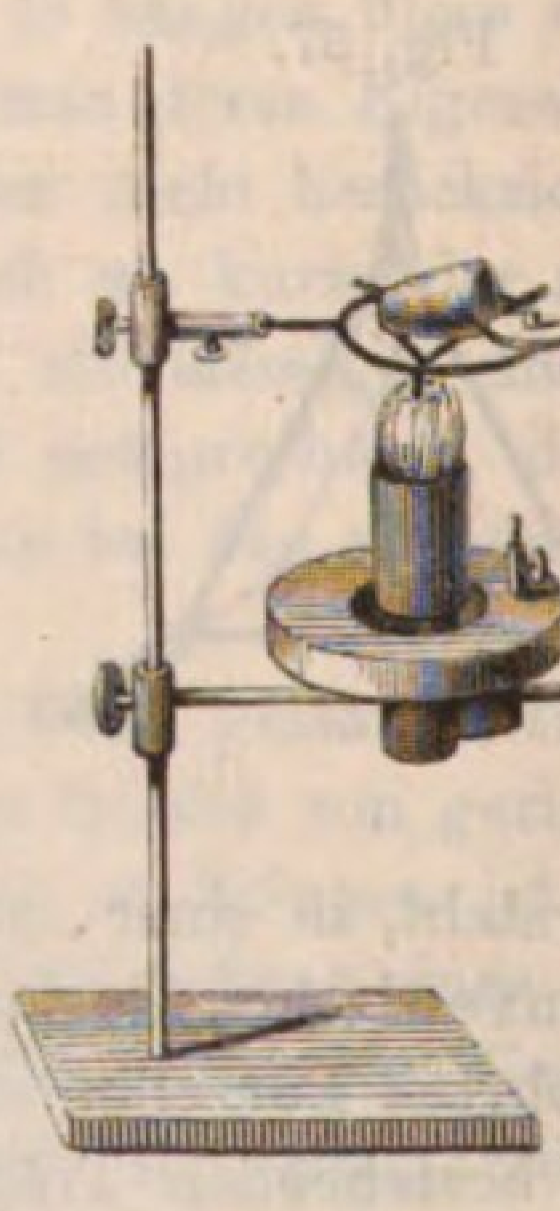


Fig. 60.



*) Umfasst man den noch glühenden Tiegel mit der Messingzange, so erhält er leicht schwarze Ringe.

(Fig. 58 und 59) unter den Exsiccator, lässt erkalten und bringt dann auf die Wage.

Verbrennt die Filterkohle schwierig, so hilft man sich, indem man mit einem glatten etwas dicken Platindraht die nicht verbrannten Theilchen dahin bringt, wo sie der Einwirkung der Hitze und der Luft am besten ausgesetzt sind. — Zur Mehrung des Luftstromes legt man auch wohl den Deckel in der Art an den Tiegel, wie es die Fig. 60 zeigt. — Sollten sich Kohletheilchen dem Verbrennen allzu hartnäckig widersetzen, so legt man auch wohl ein Stückchen geschmolzenes, trockenes, salpetersaures Ammon in den Tiegel und erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, allmählich stark, doch darf dies nicht als Regel gelten, indem dabei leichter Verlust entstehen kann. — Lässt sich der Niederschlag seiner Hauptmasse nach leicht von dem Filter trennen, so ändert man das angegebene Verfahren zuweilen zweckmässig in der Art ab, dass man denselben in den Tiegel schüttet, dann das Filter sammt den noch daran hängenden Theilchen locker zusammenfaltet, es über den Niederschlag in den Tiegel bringt, im Uebrigen aber so verfährt, wie oben angegeben.

§. 53.

Zweite Methode (Gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters).

Man wendet dieselbe an, wenn man durch Einwirkung der Filterkohle auf den Niederschlag Reduction zu befürchten hat; auch wenn man den geglühten Niederschlag zu weiterer Untersuchung verwenden will, sofern dabei die Filterasche stören würde. Sie kann auch in allen Fällen statt der ersten Methode gewählt werden, wenn sich der Niederschlag bequem vom Filter bringen lässt.

Man stellt den zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Tiegel auf einen Bogen Glanzpapier, nimmt das völlig trockene, den Niederschlag enthaltende Filter aus dem Trichter, drückt es über dem Bogen Papier gelinde zusammen, so dass sich der Niederschlag von dem Filter löst, und schüttet alsdann den Inhalt in den Tiegel. Die noch am Papiere haftenden Theile des Niederschlages löst man durch weiteres Drücken oder gelindes Aneinanderreiben des zusammengefalteten Filters so viel wie möglich ab und bringt sie gleichfalls in den Tiegel. Das Filter legt man jetzt offen auf das Glanzpapier, faltet es so, dass in der Mitte ein viereckiges Kästchen entsteht, welches von den umgeschlagenen Theilen vollständig verschlossen wird, bringt in dieses etwa auf das Glanzpapier gefallene Stäubchen des Niederschlages mit Hülfe eines kleinen Federchens, schliesst das Kästchen wieder, rollt es zusammen und umwickelt es spiralförmig mit dem einen Ende eines längeren Platindrahtes. Man entzündet nun die kleine Rolle und hält sie während des Verbrennens so über den den Niederschlag enthaltenden, auf oder über einem

Porzellanteller stehenden Platintiegel, dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlages oder der Filterasche in den Tiegel oder im äussersten Falle auf den Porzellanteller fallen. Das Verbrennen des Filters geht auf diese Art, und wenn man die kleine Rolle zeitweise wieder in oder an die Flamme hält, rasch und sicher von Statten. Ist es beendigt, so bedarf es nur eines geringen Anstosses, um die Asche sammt den darin hängenden Theilchen des Niederschlages in den Tiegel zu bringen. Man bedeckt denselben jetzt und beendet die Operation des Glühens wie in §. 52. Soll die Asche nicht zum Niederschlage kommen, so lässt man sie nicht in den Tiegel, sondern in die schalenförmige Vertiefung seines Deckels fallen. In diesem Falle glüht man aber den den Haupttheil des Niederschlages enthaltenden Tiegel besser zuerst. Diese von Bunsen herrührende Methode der Filterverbrennung ist der früher üblichen vorzuziehen, bei welcher man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter ganz oder in Stückchen zerschnitten auf dem Deckel des Tiegels verbrennt und die Operation wenn nöthig durch Andrücken der kohligen Theilchen an die glühende Platinfläche mittelst eines Platindrahtes beschleunigt.

Das Verbrennen der Filter, mag es auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt werden, muss immer an einem vor Luftzug geschützten Orte vorgenommen werden.

Ist ein zu wägender Niederschlag von der Art, dass sich seine Eigenschaften, z. B. seine Löslichkeit, durch Glühen wesentlich ändern, und soll der Niederschlag nach dem Wägen theilweise noch im ungeglühten Zustande verwendet werden, so kann man Trocknen und Glühen in folgender Weise verbinden. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt (§. 50). Man schüttet alsdann einen beliebigen Theil des Niederschlages in einen gewogenen Tiegel, bestimmt erst seine Quantität, dann seine Gewichtsabnahme beim Glühen und berechnet dieselbe dann auf den ganzen Niederschlag.

§. 54.

5. Die Maassanalyse.

Das Princip der Maassanalyse ist bereits in der Einleitung auf Seite 2 besprochen worden. Wir haben dort gesehen, wie man mit Hülfe einer Lösung von übermangansaurem Kali den Gehalt einer Flüssigkeit an Eisenoxydul finden kann, wenn man zuvor den Wirkungswerth jener dadurch festgestellt hat, dass man sie auf eine bekannte Menge Eisenoxydul bis zur Oxydation desselben hat wirken lassen.

Fassen wir, um die Sache möglichst anschaulich zu machen, hier noch einige andere Beispiele ins Auge.

Gesetzt, man hat sich eine Kochsalzlösung von der Concentration bereitet, dass man mit 100 Cubikcentimeter genau 1 Grm. Silber aus

seiner Lösung in Salpetersäure als Chlorsilber ausfällen kann, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben, unbekannte Silberverbindungen auf ihren Silbergehalt zu prüfen. — Wägt man z. B. 1 Grm. einer Legirung ab, welche aus Silber und Kupfer besteht und deren Silbergehalt unbekannt ist, löst vorsichtig in Salpetersäure und tröpfelt von der obigen Chlornatriumlösung genau so lange zu, bis alles Silber ausgefällt ist, bis also ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr bewirkt, so erfährt man die Menge des Silbers einfach dadurch, dass man die Quantität der verbrauchten Chlornatriumlösung bestimmt. Hätte man z. B. 80 CC. gebraucht, so wäre der Silbergehalt der Legirung gleich 80 Proc.; denn da 100 CC. Chlornatriumlösung 1 Grm. reines Silber, d. h. 100procentiges ausfällen, so entspricht je ein Cubikcentimeter Chlornatriumlösung einem Procent Silber.

Jod und Schwefelwasserstoff können bekanntlich nicht neben einander bestehen, sie zerlegen sich sofort in Schwefel und Jodwasserstoff ($J + SH = JH + S$). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf Stärkekleister, während die kleinste Spur freien Jods denselben blau färbt.

Bereitet man sich nun eine durch Jodkalium vermittelte Lösung von Jod, welche in 100 CC. 0,7463 Grm. Jod enthält, so kann man mit einer solchen genau 0,1 Grm. Schwefelwasserstoff zersetzen, denn

$$17 : 126{,}88 = 0{,}1 : 0{,}7463.$$

Denken wir uns jetzt eine Flüssigkeit von unbekanntem Schwefelwasserstoffgehalt; wir versetzen dieselbe mit ein wenig Stärkekleister und tröpfeln von der beschriebenen Jodlösung zu, so wird anfangs keine bleibende Färbung eintreten, so lange nämlich Jod und Schwefelwasserstoff sich noch gegenseitig zersetzen, plötzlich aber wird die Flüssigkeit blau werden von gebildetem Jodamylum. Wir wissen jetzt, dass aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, und finden dessen Menge leicht aus der Quantität der verbrauchten Jodlösung; denn da 100 CC. 0,10 Grm. Schwefelwasserstoff entsprechen, so entsprechen 50, welche beispielsweise verbraucht sein sollen, 0,05 Schwefelwasserstoff.

Eine Flüssigkeit, deren Gehalt oder Wirkungswerth man kennt, heisst eine titrirte*) Flüssigkeit, und analytische Methoden, die auf Anwendung solcher beruhen, heissen daher auch Titrirmethoden.

Die Darstellung titrirter Flüssigkeiten kann auf zweierlei Art bewerkstelligt werden, und zwar

a) dadurch, dass man eine gewisse Menge einer Substanz abwägt und sie zu einem bestimmten Volume löst, — oder
b) dadurch, dass man zuerst eine Lösung von beliebiger, aber doch dem Zwecke überhaupt entsprechender Concentration darstellt und ihren Wirkungswerth ermittelt, indem man sie wiederholt auf abgewogene und somit bekannte Mengen des Körpers wirken lässt, zu dessen Bestimmungen sie später verwandt werden soll.

*) Von Titre, Gehalt (bei Münzen).

Bei Bereitung titrirter Flüssigkeiten der ersten Art gibt man denselben ein für alle Mal einen bestimmten Gehalt und zwar in der Regel einen solchen, dass im Liter Flüssigkeit so viel Gramme der Substanz enthalten sind, dass die Zahl derselben der ihres Aequivalentes (H = 1) gleich ist. Bei Darstellung titrirter Flüssigkeiten der zweiten Art kann man dies zwar auch leicht thun, indem man, nach genauer Feststellung des Wirkungswerthes der noch etwas zu concentrirten Flüssigkeit, diese nun bis zum gewünschten Grade verdünnt; es geschieht aber in der Regel nur dann, wenn die titrirten Flüssigkeiten für technische Analysen bestimmt sind, bei denen man gern jede Rechnung vermeidet. — Flüssigkeiten, welche im Liter 1 Aequivalent einer Substanz, ausgedrückt in Grammen, enthalten, heissen Normallösungen, — solche, welche $^{1}/_{10}$ Aeq. enthalten, Zehntel-Normallösungen.

Die Feststellung des Titres einer zur Maassanalyse bestimmten Flüssigkeit ist, wie leicht ersichtlich, eine äusserst wichtige Operation, denn ist der Gehalt oder der Wirkungswerth falsch bestimmt, so werden auch alle Analysen falsch, die mit der Flüssigkeit ausgeführt werden. — Für wissenschaftliche und genaue Untersuchungen sollte daher auch, wenn es möglich ist, jede nach der ersten Art dargestellte oder nach Feststellung des Gehaltes oder Wirkungswerthes durch Verdünnen veränderte Flüssigkeit nochmals dadurch controlirt werden, dass man sie auf genau abgewogene Mengen der Substanz wirken lässt, zu deren Bestimmung sie verwandt werden soll.

Ich habe im Vorhergehenden, so wie es bisher allgemein geschehen ist, einen Unterschied zwischen Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte und solchen von bekanntem Wirkungswerthe nicht gemacht. Nimmt man beide Begriffe als gleichbedeutend an, so geht man dabei von der Voraussetzung aus, dass eine Flüssigkeit eine ihrem Gehalte an gelöster Substanz genau entsprechende chemische Wirkung ausübe, dass also z. B. eine Chlornatriumlösung, welche 1 Aeq. Chlornatrium enthält, auch genau 1 Aeq. Silber als Chlorsilber ausfällt. Diese Voraussetzung ist aber sehr häufig nicht absolut richtig, wie z. B. in Betreff des eben erwähnten Fällungsprocesses in §. 115. b. 5. nachgewiesen werden wird. — Man erkennt, dass es in solchen Fällen nicht allein anzurathen, sondern geradezu nothwendig und geboten ist, den Wirkungswerth der Flüssigkeiten durch Versuche auch dann festzustellen, wenn man ihren Gehalt an wirkender Substanz vollkommen genau kennt, indem aus der Kenntniss des letzteren der Wirkungswerth zwar annähernd, aber nicht völlig genau abgeleitet werden kann.

Hält sich eine Probeflüssigkeit unverändert, so ist dies ein grosser Vorzug, weil man dadurch nicht genöthigt ist, ihren Gehalt vor jeder Analyse aufs Neue festzustellen.

Die augenfällige Erscheinung, an welcher man die Vollendung des bei der Maassanalyse erstrebten Zweckes erkennt, heisst man die Endreaction. Sie besteht bald in *Farbenveränderung*, wie bei der Ein-

wirkung der Lösung des übermangansauren Kalis auf eine angesäuerte Eisenoxydullösung, oder der von Jod auf mit Stärkekleister vermischte Schwefelwasserstofflösung, — bald darin, dass durch weiteren Zusatz der titrirten Flüssigkeit *kein Niederschlag* mehr entsteht, wie bei der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine titrirte Kochsalzlösung, — bald darin, dass eben *ein Niederschlag* zu entstehen anfängt, wie beim Zusatz von titrirter Silberlösung zu mit Alkali vermischter Blausäurelösung, — bald in *veränderter Einwirkung der geprüften Flüssigkeit auf ein besonderes Reagens*, wie wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Natron zu Chlorkalklösung tröpfelt, bis diese ein mit Jodkalium und Stärkekleister getränktes Papier nicht mehr bläut u. s. w.

Je empfindlicher eine Endreaction, und je leichter, sicherer und rascher sie eintritt, um so besser eignet sie sich zur Begründung einer maassanalytischen Methode. — Zuweilen stellt man, um die Endreaction recht genau treffen zu können, ausser der eigentlichen Probeflüssigkeit noch eine zehnmal verdünntere dar und bedient sich derselben, um die durch jene fast vollendete Wirkung gänzlich zu beendigen.

Eine gute Endreaction allein genügt aber nicht, um darauf eine gute maassanalytische Methode zu begründen; die erste Bedingung hierzu ist vielmehr die, dass die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, sich — wenigstens unter gewissen bekannten Umständen — vollkommen gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, ändert sich die Einwirkung bei veränderter Concentration, bei etwas mehr oder weniger freier Säure, bei rascherem oder langsamerem Einwirken der titrirten Flüssigkeit, — hat ein Niederschlag anfangs eine andere Zusammensetzung, als in der Mitte oder am Ende der Operation, so ist die Grundlage eine trügerische und falsche.

Als die Maassanalyse anfing ihren neuen Aufschwung zu nehmen, glaubten Manche, auf jede Endreaction hin und ohne genaues Studium der vor sich gehenden Zersetzung, neue maassanalytische Methoden basiren zu können, und es hatte dies in der That etwas recht Verlockendes. — So sind wir auf dem gegenwärtigen Standpunkte angelangt und haben ein überreiches Material von in Vorschlag gekommenen Titrirmethoden. — Es soll im speciellen Theile des Buches meine Aufgabe sein, die wirklich guten Methoden von den unbrauchbaren zu scheiden.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 55.

Hinsichtlich dessen, was von den Reagentien im Allgemeinen zu sagen ist, verweise ich auf das in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ dem gleichnamigen Abschnitte Vorausgeschickte. Hier sollen nur die zur Gewichtsbestimmung oder Trennung der Körper hauptsächlich in Anwendung kommenden chemischen Substanzen mit Angabe ihrer Darstellung und Prüfung, sowie mit Hervorhebung der wichtigsten Zwecke, zu denen sie dienen, aufgeführt werden. — Da die meisten derselben auch bei der qualitativen Analyse in Anwendung kommen und demnach in Bezug auf die angeführten Punkte bereits abgehandelt sind, so genügte es bei sehr vielen derselben, nur die Namen zu nennen.

Wir betrachten die zur quantitativen Analyse dienenden Reagentien unter folgenden Rubriken:

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.
B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.
C. Reagentien zur Maassanalyse.
D. Reagentien zur organischen Elementaranalyse.

Die Bereitung der bei Maassanalysen erforderlichen Probeflüssigkeiten, sowie der bei Gasanalysen anzuwendenden Absorptionskugeln wird erst da besprochen, wo von ihrer Anwendung die Rede ist.

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

§. 56.

1. Destillirtes Wasser (s. qual. An.).

Man sehe wohl darauf, dass es hinlänglich rein sei. — Aus Glasgefässen destillirtes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zur genauen

Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen, nicht anwendbar, da es beim Abdampfen in einer Platinschale ein wenig Rückstand hinterlässt (vergl. Vers. Nr. 5). Zu manchen Anwendungen muss das Wasser durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreit werden.

2. Alkohol (s. qual. An.).

Man bedarf sowohl absoluten Alkohols, als auch rectificirten wasserhaltigen Weingeistes von verschiedener Stärke.

3. Aether.

Man kann den gewöhnlichen officinellen Aether geradezu gebrauchen. — Er findet als Lösungsmittel höchst beschränkte Anwendung. Häufiger wird er dem Weingeist zugemischt, um dessen Auflösungsfähigkeit für gewisse Körper (z. B. Platinsalmiak) zu vermindern.

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 57.

1. Schwefelsäure.

Man bedarf

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische Schwefelsäure.
b. Concentrirte reine Schwefelsäure.
c. Verdünnte Schwefelsäure.

In Betreff aller vergleiche die qualitative Analyse.

2. Salpetersäure.

Man bedarf

a. Reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht (s. qual. An.).
b. Untersalpetersäurehaltige concentrirte Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure).

Bereitung. Man bringt in eine geräumige Retorte 2 Theile reinen trockenen Salpeter, giesst durch den Tubulus, oder (sofern man eine nicht tubulirte Retorte genommen hat) mittelst eines langen, unten gebogenen Trichterrohrs durch den Hals derselben, vorsichtig, und so, dass dieser nicht beschmutzt wird, 1 Thl. Schwefelsäurehydrat darauf, verbindet die in eine mit Sand, besser noch mit Eisendrehspänen, gefüllte Capelle eingesetzte Retorte nicht völlig luftdicht, mit einer Vorlage und destillirt bei allmählich verstärktem Feuer und gut abgekühlter Vorlage bis zur Trockne. Bei Darstellung kleinerer Mengen stellt man die Retorte frei auf ein Drahtnetz und heizt mit glühenden Kohlen. Es ist alsdann sehr zweckmässig, die Retorte durch wiederholtes Bestreichen mit dün-

nem Lehmbrei zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehmes bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlensaures Natron oder Borax zu.

Prüfung. Die rothe rauchende Salpetersäure muss möglichst concentrirt und völlig frei von Schwefelsäure sein. Zur genauen Prüfung auf letztere verdampfe man einige Cubikcentimeter der Säure in einem Porzellanschälchen fast ganz, verdünne den Rückstand mit Wasser, füge etwas Chlorbaryumlösung zu und beobachte, ob auch nach längerem Stehen kein Niederschlag entstanden ist.

Anwendung. Sie dient als kräftiges Oxydations- und Auflösungsmittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

3. Essigsäure (s. qual. An.).

4. Weinsteinsäure (s. qual. An.).

b. *Wasserstoffsäuren und Halogene.*

§. 58.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Man bedarf

a. Reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (s. qual. An.).
b. Reine rauchende Salzsäure von etwa 1,18 specif. Gewicht.

Bereitung. Man stellt dieselbe nach der in der qualitativen Analyse angegebenen Vorschrift dar, schlägt aber auf 4 Thle. Kochsalz nicht 6, sondern nur 3 bis 4 Thle. Wasser vor und sorgt für recht gute Abkühlung. Sobald die Gasleitungsröhre anfängt heiss zu werden, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an kein Chlorwasserstoffgas, sondern dampfförmige wässrige Salzsäure übergeht, welche, wenn sie zu der erst entstandenen rauchenden Säure flösse, diese schwächer machen würde.

Prüfung. Die rauchende Salzsäure muss wie die verdünnte in vielen Fällen vollkommen frei sein von Chlor, wie von schwefliger Säure. Man prüft sie auf diese Verunreinigungen nach den in der qualitativen Analyse angegebenen Methoden. — Genaue Prüfung auf Schwefelsäure ist nach der bei der Salpetersäure angegebenen Weise auszuführen.

Anwendung. Die rauchende Salzsäure wirkt weit kräftiger als die verdünnte und wird statt dieser angewandt, wenn man eine rasche und energische Wirkung wünscht.

2. Fluorwasserstoffsäure.

Man gebraucht solche bald gasförmig, bald in wässriger Lösung zur Zersetzung kieselsaurer und borsaurer Salze. Im ersten Falle bringt

man die zu zersetzende Substanz in die Bleibüchse, in welcher man das Fluorwasserstoffgas entwickelt, im letzteren gilt es, zunächst wässrige Flusssäure zu bereiten. Als Material dient entweder Flussspath oder besser Kryolith (Luboldt*). Beide werden im fein gepulverten Zustande mit von überschüssigem Wasser freiem Schwefelsäurehydrat zersetzt. Auf 1 Thl. Kryolith sind 2,5 Thle., auf 1 Thl. Flussspath 2 Thle. Schwefelsäurehydrat zu verwenden. Bei Anwendung des letzteren lässt man das Gemenge unter öfterem Durcharbeiten einige Tage an einem trockenen Orte stehen, damit sich zunächst die im Flussspath meist enthaltene Kieselsäure als Fluorkieselgas verflüchtigt. — Zweckmässige Destillationsapparate sind neuerdings von Luboldt (a. a. O.) und von H. Briegleb**) beschrieben worden. Der letztere empfiehlt sich namentlich auch durch relativ billigen Preis. Er besteht aus einer bleiernen Retorte, deren Bleihelm abnehmbar ist und aufgekittet werden kann. Die dazu gehörige Vorlage ist eine Büchse aus Blei, mit einem seitlichen Tubulus, in welchen der Retortenhals einmündet, ohne innen weit vorzustehen. Der Deckel der Vorlage ist kegelförmig erhöht und trägt auf seinem obersten Theile eine Luftableitungsröhre von Blei. In die Vorlage setzt man eine Wasser enthaltende Platinschale, verkittet alle Fugen und erhitzt die Retorte vorsichtig im Sandbad. Die in der Platinschale entstehende wässrige Flusssäure ist vollkommen rein. Die geringe Menge unreiner Flusssäure, welche sich auf dem Boden der Vorlage vorfindet, wird verworfen. — Die Flusssäure muss sich, in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen. Mit Kali neutralisirt liefert reine Flusssäure keinen Niederschlag, während sich Kieselfluorkalium ausscheidet, wenn die Fluorwasserstoffsäure Kieselflusssäure enthält. — Man bewahrt die Flusssäure am besten, nach Städeler's Vorschlag, in Gutta-Percha-Flaschen auf. — Bei der Darstellung der Flusssäure muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört.

3. Chlor und Chlorwasser (s. qual. An.).

4. Königswasser (s. qual. An.).

5. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

c. *Sulfosäuren.*

1. Schwefelwasserstoff (s. qual. An.).

*) Journ. für prakt. Chem. 76. 330.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 111. 380.

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen und Metalle.

§. 59.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron (s. qual. An.).

Man kommt in den Fall, die drei Sorten der dort angegebenen kaustischen Alkalien zu gebrauchen, d. h. gewöhnliche Natronlauge, mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat und mit Baryt bereitete Kalilauge. Auch durch halbstündiges Rothglühen eines geschichteten Gemenges von 1 Thl. Salpeter mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Kupferblech in einem Kupfertiegel, Behandeln der Masse mit Wasser und Abnehmen der klar abgesetzten Lauge mit einem Heber erhält man reine Kalilauge (Wöhler).

2. Ammon (s. qual. An.).

β. Alkalische Erden.

1. Baryt (s. qual. An.).

Die kürzlich von Fr. Mohr*) angegebene Methode zur Bereitung von Barytkrystallen (Fällung einer Lösung von sapetersaurem Baryt mit Natronlauge) kann ich nicht empfehlen, wenn es sich darum handelt, Baryt darzustellen, der zu analytischen Zwecken, also z. B. zum Fällen der Magnesia bei ihrer Trennung von Alkalien, zum Aufschliessen von Silicaten etc. dienen soll, indem durch einen Natrongehalt desselben, der sich bei dieser Darstellungsweise nicht wohl vermeiden lässt, grosse Irrthümer entstehen können.

2. Kalk.

Man gebraucht denselben als in Wasser aufgeschlämmtes Hydrat (Kalkmilch) namentlich zur Scheidung der Magnesia etc. von den Alkalien. Da somit die Kalkmilch keine Spur der letzteren enthalten darf, so nimmt man erstens zur Darstellung der Kalkmilch möglichst reinen Kalk (gebrannten weissen Marmor) und wäscht ferner das aufgeschlämmte Hydrat durch wiederholtes Auskochen mit erneuten Mengen destillirten Wassers vollkommen aus. Diese Operation geschieht am besten in einer Silberschale. Nach dem Erkalten hebt man die Kalkmilch in einer gut verschlossenen Flasche auf.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 60.

1. Zink.

Das Zink ist in der letzteren Zeit ein vielgebrauchtes Reagens in der quantitativen Analyse geworden. Es dient namentlich zur Reduction

*) Archiv der Pharm. 138. 38.

gelösten Eisenoxyds zu Oxydul, sowie zur Ausfällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zu ersterer Anwendung muss es eisenfrei, zu letzterer frei von Blei, Kupfer, überhaupt von solchen Metallen sein, welche sich beim Behandeln des Zinkes mit verdünnten Säuren nicht lösen.

Da die Destillation des Zinkes in den Laboratorien eine mühsame und kostspielige Operation ist, so greift man in der Regel zum Rohzink, wie es unmittelbar bei der Destillation gewonnen wird. Es enthält wenigstens in vielen Fällen so geringe Spuren von Eisen, dass es zur Reduction der Eisenoxydlösungen geradezu gebraucht werden kann. Das gewöhnliche Zink des Handels ist deswegen viel eisenhaltiger, weil es bei dem in eisernen Kesseln ausgeführten Zusammenschmelzen Eisen aufnimmt. — Von den verschiedenen Sorten Rohzink, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthält das schlesische die geringsten Spuren von Eisen.

Um sich Zink zu verschaffen, welches beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand lässt, bleibt kein anderes Mittel übrig, als Reinigung des käuflichen durch nochmalige Destillation.

Man bewerkstelligt sie mittelst einer Retorte aus der Masse der hessischen oder Graphittiegel in einem sehr gut ziehenden Windofen. Der Hals der Retorte muss möglichst lothrecht herabhängen. Unter demselben steht eine Schale oder ein Büttchen, gefüllt mit Wasser. Die Destillation beginnt, sobald die Retorte hellroth glüht. Da sich der Hals der Retorte sehr leicht durch Zink oder Zinkoxyd verstopft, so muss man denselben fortwährend mittelst eines gebogenen Eisendrahtes rein halten. Man erhält so ein Zink, welches kein oder fast kein Blei, wohl aber (durch den Eisendraht) merkliche Mengen von Eisen enthält. — Soll der Eisengehalt vermieden werden, so muss man anstatt des Eisendrahtes den Stiel einer Thonpfeife anwenden.

Prüfung. Die Prüfung des Zinkes geschieht am einfachsten in der Weise, dass man dasselbe in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen kleinen Kolben in verdünnter Schwefelsäure löst, den äusseren Schenkel des Rohres in Wasser leitet, dasselbe ganz oder theilweise nach beendigter Auflösung in den Kolben zurücksteigen lässt und nach erfolgter Abkühlung eine hinlänglich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zusetzt. Färbt je ein Tropfen derselben die Zinklösung und ein eben so grosses Volumen angesäuerten Wassers gleich roth, so ist das Zink als eisenfrei zu betrachten. Ich ziehe diese Prüfungsmethode anderen vor, weil man dabei sogleich eine annähernde, oder (wenn man das Zink gewogen und die dann stark zu verdünnende Chamäleonlösung gemessen hat) auch genaue Kenntniss des Eisengehaltes erlangt. — Enthält das Zink Blei oder Kupfer, so bleiben diese bei der Auflösung des Zinkes ungelöst zurück.

2. Kupfer.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist (mit Ausnahme des japanischen, welches man nicht immer haben kann) zu analy-

tischen Zwecken häufig nicht rein genug. Man stellt sich daher das reine Kupfer am besten selbst dar, und zwar entweder nach Fuchs, indem man Kupfervitriollösung durch blankes Eisen fällt, das niedergeschlagene Kupfer durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit, wäscht, trocknet, zusammenschmilzt, und den erhaltenen Regulus zu dünnem Blech auswalzen lässt, oder aber auf galvanoplastischem Wege.

Prüfung. Reines Kupfer muss sich in Salpetersäure klar lösen, die Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammon auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag (Eisen, Blei etc.), eben so wenig durch Salzsäure eine Trübung (Silber) geben. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Fixe vollständig ausfällen.

Anwendung. Es dient in einigen Fällen zur indirecten Analyse, so zur Bestimmung des Kupfergehaltes einer Flüssigkeit, zur Bestimmung des Eisens nach Fuchs etc., findet aber seit dem Aufschwunge der Maassanalyse nur noch selten Anwendung in der quantitativen Analyse.

3. Bleioxyd.

Man fällt reines salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd mit kohlensaurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht ihn bis zu vollständiger Zersetzung gelinde.

Das Bleioxyd wird öfter angewandt, um eine Säure in der Art zu fixiren, dass sie auch in der Glühhitze nicht ausgetrieben wird.

4. Quecksilberoxyd.

Darstellung. Man giesst eine Auflösung von Quecksilberchlorid in heisse mässig verdünnte Natronlauge mit der Vorsicht, dass die Natronlauge immer vorwaltend bleibt, und wäscht den entstehenden gelben Niederschlag durch Decantiren aufs vollständigste aus. Zuletzt schlämmt man ihn mit Wasser an und hebt ihn in diesem Zustande in einer Flasche auf.

Prüfung. Das Quecksilberoxyd darf, in einem Platintiegel geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient in der quantitativen Analyse namentlich zur Zerlegung des Chlormagnesiums, behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien.

b. *Sulfobasen.*

1. Schwefelammonium (s. qual. An.).

Man gebraucht wie dort farbloses Einfach-Schwefelammonium und gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

2. Schwefelnatrium (s. qual. An.).

IV. Salze.

a. Salze der Alkalien.

§. 61.

1. Schwefelsaures Kali (s. qual. An.).

2. Phosphorsaures Ammon.

Bereitung. Man versetzt reine aus Phosphor dargestellte verdünnte Phosphorsäure von 1,13 specif. Gewicht (officinelle Phosphorsäure) mit der gleichen Menge Wasser, fügt reines Ammon zu bis zur stark alkalischen Reaction, lässt längere Zeit stehen, filtrirt, wenn nöthig, und hebt zum Gebrauche auf.

Das phosphorsaure Ammon sei frei von Arseniksäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, namentlich aber von Kali oder Natron. Um es in letzterer Beziehung zu prüfen, setzt man so lange reine Bleizuckerlösung zu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockne und glüht. Bleibt ein in Wasser löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, so war Kali oder Natron zugegen.

In den meisten Fällen kann statt des phosphorsauren Ammons phosphorsaures Natron (s. qual. An.) angewendet werden.

3. Oxalsaures Ammon (s. qual. An.).

4. Essigsaures Natron (s. qual. An.).

5. Bernsteinsaures Ammon.

Bereitung. Man sättigt, durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigte, Bernsteinsäure mit verdünntem Ammon möglichst genau, in der Art, dass die Reaction eher ein wenig alkalisch, als sauer ist.

Anwendung. Es dient zuweilen zur Fällung des Eisenoxyds bei Scheidungen.

6. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

Man gebraucht es sowohl in Lösung als auch in reinen Krystallen. Letztere wendet man an, wenn man in einer Flüssigkeit einen Säureüberschuss abstumpfen will, ohne sie allzusehr zu verdünnen.

7. Kohlensaures Ammon (s. qual. An.).

8. Zweifach-schwefligsaures Natron (s. qual. An.).

9. Unterschwefligsaures Natron.

Dasselbe wird, seit es in der Photographie Anwendung findet, billiger käuflich bezogen, als in kleinerer Menge dargestellt. Es soll trocken, wasserhell, gut krystallisirt, in Wasser leicht und vollkommen löslich sein. Die Lösung muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs weissen Niederschlag geben, sie darf mit Essigsäure nicht brausen, Chlorbaryum darf die angesäuerte nicht oder wenigstens nicht zu stark trüben. Die mit Säure versetzte Lösung muss nach kurzer Zeit durch Schwefelausscheidung milchig werden.

Anwendung. Das unterschwefligsaure Natron wird zur Ausfällung mancher Metalle als Schwefelmetalle gebraucht, namentlich bei Trennungen, z. B. des Kupfers vom Zink; ferner dient es als Lösungsmittel für manche Salze (Chlorsilber, schwefelsauren Kalk etc.), endlich findet es auch in der Maassanalyse eine auf der Reaction $2\,(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5)$ beruhende Verwendung.

10. Salpetrigsaures Kali (s. qual. An.).

11. Zweifach-chromsaures Kali (s. qual. An.).

12. Molybdänsaures Ammon (s. qual. An.).

13. Chlorammonium (s. qual. An.).

14. Cyankalium (s. qual. An.).

b. *Salze der alkalischen Erden.*

§. 62.

1. Chlorbaryum (s. qual. An.).

Ein sehr reines, strontian- und kalkfreies Chlorbaryum stelle ich neuerdings dar, indem ich in die concentrirte Auflösung von unreinem Chlorbaryum Chlorwasserstoffgas leite, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das in Form eines Salzpulvers fast vollständig ausgeschiedene Chlorbaryum wird auf einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, dann wiederholt mit kleinen Portionen reiner Salzsäure ausgewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure ausgefällt, ein Filtrat liefert, welches, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand mehr liefert. Die salzsaure Mutterlauge dient zum Auflösen neuer Portionen Witherit. Eines solchen Chlorbaryums bediene ich mich namentlich zur Darstellung des bei quantitativen Analysen oft nöthigen, ganz reinen kohlensauren Barytes.

2. Essigsaurer Baryt (s. qual. An.).

Bereitung. Man löst reinen kohlensauren Baryt in mässig verdünnter Essigsäure auf, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Prüfung. Die verdünnte Lösung des essigsauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden; im Uebrigen wie bei Chlorbaryum.

Anwendung. Man bedient sich des essigsauren Baryts statt des Chlorbaryums zur Fällung der Schwefelsäure, wenn man kein Chlormetall in die Lösung bringen, oder die Basis in ein essigsaures Salz überführen will. Da er im Ganzen nur selten zur Anwendung kommt, so hebt man am besten die Krystalle auf.

3. Kohlensaurer Baryt (s. qual. An.).

4. Chlorstrontium.

Die *Darstellung* desselben aus Strontianit oder Cölestin wird wie die des Chlorbaryums ausgeführt. Die erhaltenen reinen Krystalle werden zum Gebrauche in Weingeist von 96 Proc. gelöst, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Anwendung. Der alkoholischen Chlorstrontiumlösung bedient man sich zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle, wenn kein in Weingeist unlösliches Salz in die Flüssigkeit gebracht werden soll.

5. Chlorcalcium (s. qual. An.).

6. Schwefelsaure Magnesia (s. qual. An.).

Dieselbe dient hauptsächlich zur Fällung von Phosphorsäure aus wässrigen Lösungen. Man hält zu dem Behufe zweckmässig eine Lösung vorräthig, welche aus 1 Thl. krystallisirtem Bittersalz, 1 Thl. reinem Salmiak, 8 Thln. Wasser und 4 Thln. Ammonflüssigkeit besteht. Nachdem dieselbe einige Tage lang gestanden hat, wird sie filtrirt.

c. *Salze der Oxyde der Schwermetalle.*

§. 63.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (s. qual. An.).

2. Eisenchlorid (s. qual. An.).

3. Essigsaures Uranoxyd.

Darstellung. Man erwärmt fein gepulverte Pechblende mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt von dem Ungelösten ab, fällt durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer und Arsen aus, filtrirt, verdampft zur Trockne, behandelt mit Wasser und filtrirt die Lösung von den zurückbleibenden Oxyden des Eisens, Kobalts und Mangans ab. Aus der Lösung krystallisirt salpetersaures Uranoxyd, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und dann so lange erhitzt wird, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich

reducirt. Die gelbrothe Masse erwärmt man mit Essigsäure, filtrirt und lässt krystallisiren. Die Krystalle sind essigsaures Uranoxyd, in der Mutterlauge bleibt das noch vorhandene salpetersaure Oxyd (Wertheim).

Prüfung. Die Auflösung des essigsauren Uranoxyds darf — mit Salzsäure angesäuert — durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, kohlensaures Ammon muss einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels klar löslichen Niederschlag erzeugen.

Anwendung. Das essigsaure Uranoxyd kann in vielen Fällen zur Fällung und Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure dienen.

4. Salpetersaures Silberoxyd (s. qual. An.).

5. Essigsaures Bleioxyd (s. qual. An.).

6. Quecksilberchlorid (s. qual. An.).

7. Zinnchlorür (s. qual. An.).

8. Platinchlorid (s. qual. An.).

9. Natrium-Palladiumchlorür (s. qual An.).

B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.

§. 64.

1. Kohlensaures Natron, rein, wasserfrei (s. qual. An.).

2. Kohlensaures Natron-Kali (s. qual. An.).

3. Barythydrat (s. qual. An. und ferner §. 59).

4. Salpetersaures Kali (s. qual. An.).

5. Salpetersaures Natron (s. qual. An.).

6. Borax (geschmolzener).

Man erwärme krystallisirten Borax (Bereit. s. qual. An.) in einer Platin- oder Porzellanschale, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe die lockere Masse und erhitze das Pulver in einem Platintiegel, bis es zu einer klaren Masse geschmolzen ist. Man giesse die zähflüssige auf einen Porzellanscherben aus. Besser schmilzt man den Borax in einem Netz von Platindraht, indem man die Flamme des Gasgebläses darauf richtet. Die Tropfen sammelt man in einer Platinschale. Das Boraxglas bewahre man in einem gut verschlossenen Glase auf. Da man das Borax-

glas vor dem Gebrauche doch noch einmal erhitzen muss, um sicher zu sein, dass es wasserfrei ist, so wird man in der Regel gut thun, es erst dann zu bereiten, wenn man es nöthig hat.

Anwendung. Es dient zur Austreibung der Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren in der Glühhitze.

7. Saures schwefelsaures Kali.

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (Bereit. s. qual. An.) in einem Platintiegel mit 49 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Dient zum Aufschliessen einiger in der Natur vorkommender Thonerde- und Chromoxydverbindungen. Zum Reinigen der Platintiegel bedient man sich des weniger reinen Salzes, welches man bei der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure als Nebenproduct gewinnt.

8. Kohlensaures Ammon (festes).

Bereitung s. qual. An. — Es dient zur Ueberführung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale. Man achte wohl darauf, dass es beim Erhitzen in einem Platinschälchen sich ganz vollständig verflüchtigen muss.

9. Salpetersaures Ammon.

Bereitung. Man neutralisire reines kohlensaures Ammon mit reiner Salpetersäure, erwärme, mache mit Ammon etwas alkalisch, filtrire wenn nöthig, und bringe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle schmelze man in einer Platinschale, giesse die Masse in einen Porzellanscherben aus, zerstosse die noch warme in kleine Stückchen und hebe diese in einem gut schliessenden Glase auf.

Prüfung. Das salpetersaure Ammon darf, in einem Platinschälchen geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung von Blei in Bleioxyd, zur Verbrennung von Kohle, wenn feuerbeständige Salze vermieden werden sollen.

10. Chlorammonium.

Bereitung und *Prüfung* s. qual. An.

Anwendung. Der Salmiak findet eine häufige Anwendung als Mittel, Metalloxyde und Metallsäuren, z. B. Bleioxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Arsen-

säure, Antimonsäure etc., in Chlormetalle zu verwandeln (wobei Ammoniak und Wasser entweichen). Da manche Chlorverbindungen der Metalle schon an und für sich, andere mit Salmiakdämpfen flüchtig sind, so können dieselben beim Glühen mit überschüssigem Salmiak vollkommen entfernt und so manche Verbindungen derselben, z. B. antimonsaure Alkalien, leicht und rasch analysirt werden. Der Salmiak findet ferner Anwendung zur Ueberführung verschiedener Salze mit anderweitigen Säuren in Chlormetalle, so z. B. kleinerer Mengen von schwefelsauren Alkalien.

11. Wasserstoffgas.

Bereitung. Man entwickelt dasselbe aus granulirtem Zink mit verdünnter Schwefelsäure. — Die dem Gase beigemengten Spuren fremder Gase lassen sich demselben entziehen, indem man es entweder zuerst durch Sublimatlösung, dann durch Kalilauge leitet, oder indem man es, nach dem Vorschlage von Stenhouse, ein mit Holzkohlenstückchen gefülltes Rohr durchstreichen lässt. Soll das Gas trocken sein, so leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure oder durch ein Chlorcalciumrohr.

Prüfung. Reines Wasserstoffgas ist geruchlos. Es muss mit farbloser, nicht leuchtender Flamme brennen. Die Flamme darf, durch eine hineingehaltene Porzellanschale abgekühlt, auf diese Nichts, als reines (nicht sauer reagirendes) Wasser absetzen.

Anwendung. Das Wasserstoffgas findet ziemlich häufige Anwendung zur Ueberführung von Oxyden, Chloriden, Sulphiden etc. in Metalle.

12. Chlor.

Darstellung s. qual. An. — Man reinigt und trocknet das Chlorgas, indem man es durch eine, concentrirte Schwefelsäure enthaltende, Waschflasche (wohl auch noch durch ein Chlorcalciumrohr) streichen lässt.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Chloriden und somit zur Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen; ferner zur Austreibung und indirecten Bestimmung des Broms und Jods.

C. Reagentien zur Maassanalyse.

§. 65.

Unter dieser Rubrik stelle ich die wesentlichsten Präparate zusammen, die bei der Darstellung und Prüfung der zur Maassanalyse erforderlichen Flüssigkeiten gebraucht werden, sofern solche in den Abschnitten A und B noch nicht vorkommen und etwas in Betreff der Darstellung oder Prüfung Erwähnenswerthes darbieten.

1. Reine krystallisirte Oxalsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure ist von Fr. Mohr als Grundlage der Alkalimetrie und Acidimetrie in die Maassanalyse eingeführt worden. Sie kann ferner dienen zur Feststellung des Gehaltes einer Auflösung von übermangansaurem Kali, indem 1 Aeq. Uebermangansäure erforderlich ist, um 5 Aeq. Oxalsäure*) in Kohlensäure überzuführen ($Mn_2O_7 + 2SO_3 + 5C_2O_3 = 2MnO, SO_3 + 10CO_2$). Man bedient sich in der Regel der krystallisirten reinen Säure, welche die Formel $C_2O_3, HO + 2$ aq., somit das Aequivalent 63 hat.

Man stellt dieselbe dar, indem man gepulverte käufliche Oxalsäure mit lauwarmem destillirten Wasser in einem Kolben übergiesst und umschüttelt, und zwar in den Verhältnissen, dass noch eine bedeutende Menge Oxalsäure ungelöst bleibt (Mohr). Man filtrirt und lässt krystallisiren. Die auf einem Filter abgetropften Krystalle lässt man, auf Fliesspapier ausgebreitet, an einem staubfreien Orte bei gewöhnlicher (ja nicht zu hoher) Temperatur vollkommen trocknen, oder presst sie auch wohl mässig zwischen erneuerten Lagen von Fliesspapier, bis die letzten keine Spur von Feuchtigkeit mehr aufnehmen.

Prüfung. Die Oxalsäurekrystalle dürfen nicht im geringsten verwittert sein, wozu sie bei 20° C. und in trockener Luft schon Neigung haben; sie müssen sich klar in Wasser lösen, und dürfen, in einer Platinschale erhitzt, keinen feuerbeständigen und unverbrennlichen Rückstand (kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali etc.) hinterlassen. Sollte die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Oxalsäure diesen Anforderungen nicht entsprechen, so muss sie ein zweites Mal umkrystallisirt werden.

2. Lackmustinctur.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Thln. Wasser auf dem Wasserbade längere Zeit, filtrirt, theilt die blaue Flüssigkeit in 2 Thle., sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, fügt 1 Thl. starken Weingeist bei und bewahrt die nun fertige Tinctur in einer nicht ganz gefüllten kleinen unverstopften Flasche an einem gegen Staub geschützten Orte auf. In verschlossenen Gläsern würde sich die Tinctur bald entfärben.

Prüfung. Die Lackmustinctur prüft man, indem man etwa 100 CC. Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Theile theilt und zum einen ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich roth, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinctur gut, das heisst, es waltet darin weder Alkali noch Säure vor.

*) Es ist für diese Auseinandersetzungen bequemer, der Oxalsäure die Formel zu belassen, welche ihr zukommt, wenn man sie als einbasische Säure betrachtet.

3. Uebermangansaures Kali.

Bereitung. Man mengt 8 Thle. sehr feines Pulver von möglichst reinem Pyrolusit mit 7 Thln. chlorsaurem Kali, fügt in einem flachen gusseisernen Topfe die ganz concentrirte Lösung von 10 Thln. Kalihydrat (KO, HO) oder 37 Thle. einer Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (d. h. der Lauge, wie man sie zu der Elementaranalyse gebraucht) hinzu, verdampft unter Umrühren zur Trockne, bringt den Rückstand, ehe er feucht geworden, in einen eisernen oder auch hessischen Tiegel und erhitzt unter häufigem Umrühren mit einem Eisenstabe oder eisernen Spatel bei dunkler Rothgluth, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die ganze Masse schwach glüht. Man hebt jetzt den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die bröcklige Masse in einen eisernen Topf. — Hat man das Kalihydrat bereits in festem Zustande, so schmelzt man es mit dem chlorsauren Kali zusammen und trägt dann das Braunsteinpulver ein. — Nachdem die bröcklige Masse zu grobem Pulver zerstossen ist, trägt man sie portionenweise in einen eisernen Kessel ein, in welchem 100 Thle. Wasser zum Kochen erhitzt worden sind, setzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers das Kochen fort und leitet gleichzeitig einen Strom von kohlensaurem Gas ein (Mulder*). Die erst tiefgrüne Lösung von mangansaurem Kali geht bald unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in die tief violett-rothe des übermangansauren Kalis über. — Hält man die Ueberführung für beendigt, so lässt man die Flüssigkeit absitzen, nimmt eine klare Probe heraus, erhitzt sie zum Kochen und leitet Kohlensäure ein. Bleibt sie klar, so ist die Ueberführung vollendet, im anderen Falle muss sie noch fortgesetzt werden.

Man lässt schliesslich gut absitzen, giesst die Lösung in ein geeignetes Gefäss ab, wäscht den Niederschlag durch Decantiren wiederholt aus, vereinigt die ursprüngliche Lösung mit den Waschwassern, mischt, lässt nochmals absitzen und giesst endlich die Lösung von dem darin noch in kleiner Menge abgesetzten Niederschlage in die zum Aufbewahren bestimmte Flasche klar ab. — Will man die Lösung filtriren, so kann dies durch Schiessbaumwolle geschehen. — Wünscht man das Salz in krystallisirtem Zustande, so dampft man die erst erhaltene, noch unverdünnte Lösung weiter ab und lässt die hinlänglich concentrirte erkalten; die Krystalle befreit man auf einer Gypsplatte von anhängender Mutterlauge.

4. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon
($FeO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6aq.$).

Dieses der Verwitterung und Oxydation nicht oder nur in sehr geringem Grade unterliegende Doppelsalz ist von Fr. Mohr als Mittel zur

*) Jahresbericht von Kopp und Will 1858. 581.

Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung in Vorschlag gebracht worden.

Bereitung. Man nimmt zwei gleiche Theile verdünnter Schwefelsäure; den einen erwärmt man mit einem mässigen Ueberschusse kleiner rostfreier Nägel, bis sich kein oder fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, — den andern neutralisirt man mit kohlensaurem Ammon genau und setzt dann wieder einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Man filtrirt jetzt die Eisenvitriollösung zur Lösung des schwefelsauren Ammons, verdampft, wenn nöthig, ein wenig und lässt krystallisiren. Die harten ganz blass-grünen Krystalle lässt man auf einem Trichter abtropfen, spült sie mit etwas Wasser ab, trocknet sie an der Luft auf Fliesspapier vollständig und hebt sie zum Gebrauche auf.

Das Aequivalent des Salzes (196) ist genau sieben Mal so gross als das des Eisens (28). Die Lösung des Salzes in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser darf durch Rhodankalium nicht roth werden.

5. Reines Jod.

Bereitung. Man reibe käufliches Jod mit $^1/_6$ seines Gewichtes Jodkalium zusammen, trockne die Masse in einem grossen Uhrglase mit abgeschliffenem Rande, erwärme dies auf einem Sandbade oder einer Eisenplatte gelinde und decke, sobald violette Dämpfe entweichen, ein zweites gleichgrosses Uhrglas auf das erste. Man setzt das Erhitzen fort, bis alles Jod sublimirt ist und bringt dies in ein gut schliessendes Glas. Das im käuflichen Jod öfters vorhandene Chlor oder Brom bleibt hierbei an Kalium gebunden mit dem überschüssigen Jodkalium in der Schale zurück.

Prüfung. Das so gereinigte Jod darf, auf einem Uhrglase erhitzt, keinen fixen Rückstand hinterlassen. Sollten übrigens auch Spuren zurückbleiben, so hätte dies nichts zu sagen, da die zur Anwendung bestimmte Jodmenge vor dem Gebrauche nochmals im Kleinen sublimirt wird.

Anwendung. Das reine Jod dient zur Feststellung des Jodgehaltes der zu vielen maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung.

6. Jodkalium.

Dasselbe wird billiger käuflich bezogen, als in kleineren Mengen selbst dargestellt. — Von den verschiedenen Methoden der Darstellung empfehle ich zur Bereitung des zu analytischen Zwecken bestimmten Jodkaliums das von Frederking verbesserte Baup'sche Verfahren, weil es sicher ein jodsäurefreies Präparat liefert.

Prüfung. Man trage eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein. Reines Jodkalium löst sich darin ruhig und ohne Färbung auf; enthält es aber jodsaures Kali, so färbt sich die Flüssigkeit durch freies Jod braun ($KJ + HO + SO_3 = KO, SO_3 + JH$, und JO_5 und $5\,JH = 5\,HO$ und $6\,J$, welche in der Jodwasserstoffsäure gelöst blei-

ben). — Die Lösung einer zweiten Probe versetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, füge Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu, schüttele, filtrire und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure; weisser käsiger Niederschlag zeigt einen Gehalt des Jodkaliums an Chlormetall. Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali wird durch Chlorbaryumlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure erkannt.

Anwendung. Das Jodkalium dient einerseits als Lösungsmittel für Jod bei Darstellung titrirter Jodlösungen, andererseits als Mittel, freies Chlor zu absorbiren. In letzterem Falle setzt jedes Aequivalent Chlor 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums gelöst bleibt. — Zu diesen Anwendungen muss das Jodkalium frei von jodsaurem und kohlensaurem Kali sein, geringe Spuren von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali sind nicht von Nachtheil.

7. Schweflige Säure.

Bereitung. Man leitet das aus Kupferdrehspänen und englischer Schwefelsäure (§. 46 der 10. Aufl. der qual. Analyse) entwickelte und gewaschene schwefligsaure Gas in Wasser bis zur Sättigung und hebt die Lösung am besten in wohl verstopften Medicingläsern auf, von denen man eins nach dem andern in Gebrauch nimmt.

Diese concentrirte Lösung dient zur Darstellung der ganz verdünnten Lösung von schwefliger Säure, welche man bei der Bunsen'schen Jodbestimmung gebraucht.

8. Arsenige Säure.

Die im Handel in grossen, aussen porzellanartigen, innen oft noch glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist in der Regel vollkommen rein. Man prüft sie, indem man sie in einem an beiden Enden offenen Glasrohre, durch welches man einen schwachen Luftstrom leitet, mässig erhitzt. Reine arsenige Säure muss sich vollkommen verflüchtigen, auch das Sublimat sich ohne Rückstand aus der Röhre treiben lassen. Bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, der, im Wasserstoffgasstrom erhitzt, schwarz wird, so enthält die arsenige Säure Antimonoxyd und kann zu analytischen Zwecken nicht dienen. Man löse ferner etwa 10 Grm. der zu prüfenden arsenigen Säure in Natronlauge und setze 1 bis 2 Tropfen Bleizuckerlösung zu. Entsteht hierdurch eine Bräunung, so enthält die arsenige Säure Schwefelarsen und ist unbrauchbar.

Die arsenige Säure findet in der Form arsenigsauren Natrons Anwendung zur Bestimmung der unterchlorigen Säure, des freien Chlors, Jods etc.

9. Chlornatrium.

Man bedient sich am besten des völlig reinen Steinsalzes. Es muss sich klar in Wasser lösen, oxalsaures Ammon, phosphorsaures Natron, Chlorbaryum dürfen die Lösung nicht trüben. — Will man sich reines

Chlornatrium darstellen, so kann man zweckmässig die Methode von Margueritte wählen, das heisst, man leitet in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, sammelt die ausgeschiedenen Chlornatriumkryställchen auf einem Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht mit Salzsäure aus und trocknet das Chlornatrium schliesslich in einer Porzellanschale, bis alle anhängende freie Salzsäure entwichen ist. Die Mutterlauge, welche die kleinen Mengen des Gypses, Chlormagnesiums etc. enthält, bringt man bei der nächsten Salzsäurebereitung statt eines entsprechenden Theiles des vorgeschriebenen Wassers mit in die Retorte.

Anwendung. Das Chlornatrium dient als maassanalytisches Fällungsmittel bei Silberbestimmungen und zur Feststellung des Gehaltes der zu Chlorbestimmungen zu verwendenden Silberlösungen. — Man pflegt es gewöhnlich vor dem Abwägen zu schmelzen. Hierbei muss Vorsicht angewendet und das Schmelzen nicht länger als eben nöthig fortgesetzt werden; denn wirkt die Gasflamme auf das Salz, so entweicht Chlorwässerstoff, während sich etwas kohlensaures Natron bildet.

10. Metallisches Silber.

Chemisch rein ist nur das durch geeignete Reduction reinen Chlorsilbers dargestellte Silber. Das durch Kupfer gefällte sogenannte Kornsilber der Silberscheideanstalten ist nie absolut rein, sondern enthält meist etwa $^1/_{1000}$ Kupfer. Unter dem Namen chemisch reinen Silbers liefern übrigens die Silberscheideanstalten auch solches in Blechform und ist es für den Chemiker am bequemsten, es daher zu beziehen.

Das chemisch reine Silber gebraucht man nur in kleinerer Menge zum Behufe der Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, welche bei Silberbestimmungen Anwendung findet. Zur Darstellung der zur Chlorbestimmung erforderlichen Silberlösung ist das Kornsilber der Münzen vollständig geeignet, indem der Wirkungswerth dieser Lösung immer am besten erst nach der Bereitung mit Hülfe reinen Chlornatriums festgestellt wird.

D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

§. 66.

1. Kupferoxyd.

Bereitung. Man rührt in einer Porzellanschale reine, am besten zuvor in einer Muffel geglühte Kupferasche mit reiner Salpetersäure zu einem dicken Brei an, erwärmt, nach vorübergegangenem Aufbrausen, auf dem Sandbade gelinde und lässt auf demselben völlig eintrocknen.

Man nimmt alsdann das erhaltene grüne basische Salz heraus und erhitzt es in einem hessischen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen, wovon man sich schon durch den Geruch, genauer aber auf die Art überzeugt, dass man eine herausgenommene Probe in einem mit dem Finger verschlossenen starken Probecylinder zum Glühen erhitzt und dann der Länge nach hindurchsieht. — Die gleichmässigere Zersetzung des im Tiegel befindlichen Salzes wird befördert, wenn man dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem heissen Glasstabe umrührt. — Nachdem der Tiegel halb erkaltet ist, führt man das zusammengebackene Oxyd in ein mässig feines Pulver über, indem man es in einem Messing- oder Porzellanmörser zerreibt und durch ein Blechsieb schlägt, und bewahrt es in einem wohl verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Es ist zu empfehlen, einen kleinen Theil des Oxyds im Tiegel zu lassen und denselben von Neuem einer heftigen Hitze auszusetzen. Man hebt diesen zusammengesinterten Theil besonders auf. Er wird nicht fein zerrieben, sondern nur zu kleinen Stückchen zerklopft.

Prüfung. Das Kupferoxyd muss ein dichtes, schweres, tief schwarzes, sandig anzufühlendes Pulver darstellen, beim Glühen keine Untersalpetersäure oder (durch eingemengte Kohlentheilchen oder Staub bedingt) Kohlensäure liefern und an Wasser nichts abgeben. — Das heftig geglühte Oxyd sei hart und grauschwarz.

Anwendung. Das Kupferoxyd dient zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen. Es wird dabei, indem es je nach den Umständen seinen Sauerstoff theilweise oder ganz verliert, zu Oxydul oder Metall reducirt. Das heftig geglühte ist bei Analysen von flüchtigen Flüssigkeiten von grossem Nutzen.

NB. Das gebrauchte Kupferoxyd wird wieder brauchbar gemacht, indem man es von Neuem mit Salpetersäure oxydirt etc. Enthält es alkalische Salze, so digerirt man es zuvor mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure und wäscht es alsdann mit Wasser aus.

2. Chromsaures Bleioxyd.

Bereitung. Man fällt eine, mit Essigsäure ein wenig sauer gemachte klar filtrirte Lösung von Bleizucker mit saurem chromsauren Kali, so dass dieses gelinde vorwaltet, wäscht den Niederschlag durch Decantation, zuletzt auf einem leinenen Seihetuche vollständig aus, trocknet ihn, füllt ihn in einen hessischen Tiegel und erhitzt diesen zum lebhaften Glühen, bis die Masse geschmolzen ist. Man giesst dieselbe auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, zerstösst, zerreibt, siebt durch ein feines Blechsieb und hebt das ziemlich feine Pulver zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das chromsaure Bleioxyd stellt ein schmutzig gelbbraunes, schweres Pulver dar. Es darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln (sonst enthält es organische Materien, Staub etc. beigemischt); an Wasser darf es nichts abgeben.

Anwendung. Das chromsaure Bleioxyd dient, ebenso wie das Kupferoxyd, zur Verbrennung organischer Substanzen. Es geht dabei in Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd über. Dieselbe Zersetzung erleidet es unter Entwickelung von Sauerstoffgas, wenn es für sich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Der Umstand, dass das chromsaure Bleioxyd in der Glühhitze schmilzt, bedingt, dass es bei schwer verbrennlichen Substanzen als Oxydationsmittel dem Kupferoxyde vorzuziehen ist.

N B. Einmal gebrauchtes chromsaures Bleioxyd lässt sich ohne Anstand zum zweiten Male anwenden. Man schmilzt es zu diesem Behufe (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Auswachsen) von Neuem und verfährt wie oben. — Zweimal gebrauchtes pulvere man, befeuchte mit Salpetersäure, trockne ein, glühe und schmelze. Auf diese Weise lässt sich das chromsaure Bleioxyd immer wieder benützen (Vohl*).

3. Sauerstoffgas.

Bereitung. Man zerreibt 100 Grm. chlorsaures Kali mit 0,1 Grm. fein gepulvertem Eisenoxyd (aber nicht mit mehr), bringt das Gemenge in eine untubulirte Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe mittelst eines Kohlenfeuers anfangs gelinde, allmählich stärker. Sobald das Salz zu schmelzen anfängt, schwenkt man die Retorte ein wenig um, damit der Inhalt sich gleichmässig erwärmt. Die Entwickelung des Sauerstoffs beginnt bald und geht (bei obigem Verhältnisse zwischen Eisenoxyd und chlorsaurem Kali) rasch, aber nicht stürmisch von Statten.

Sobald die Luft der Retorte ausgestrieben ist, verbindet man die mittelst eines gut schliessenden Korkes im Hals der Retorte befestigte nicht zu enge Glasröhre mit dem bereits in die untere Oeffnung des Gasometers eingeschobenen Kautschukschlauch, neben dem Spielraum genug vorhanden sein muss, um dem verdrängten Wasser ungehinderten Ausfluss zu gewähren. Das Erhitzen der Retorte setzt man fort, bis die Gasentwickelung auch bei beginnendem Glühen ganz oder fast ganz beendigt ist. Es ist zweckmässig, die Retorte bis zur halben Höhe des Bauches mit wiederholt aufzutragendem dünnen Lehmbrei zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehms bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlensaures Natron oder Borax zu.

100 Grm. chlorsaures Kali liefern etwa 27 Liter Sauerstoffgas.

Das so erhaltene Sauerstoffgas ist feucht und kann Spuren von kohlensaurem Gas, auch von Chlorgas enthalten. Letzteres enthält es in ziemlicher Menge, wenn man zur Darstellung ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit relativ viel Braunstein verwendet. Von diesen Verunreinigungen muss es befreit und vollkommen getrocknet werden, ehe man es zur Elementaranalyse verwenden kann.

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. 106. 127.

Man leitet es daher aus dem Gasometer zunächst durch einen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, sodann durch ein Uförmiges mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltendes Rohr, ferner durch mehrere mit Kalihydrat gefüllte Röhren, zuletzt noch durch ein Chlorcalcium enthaltendes Rohr.

Prüfung. Das Sauerstoffgas muss, gegen einen glimmenden Span ausströmend, diesen sofort entzünden. Es darf weder Kalkwasser noch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd trüben, wenn man es durch diese Flüssigkeiten leitet.

4. Natron-Kalk.

Bereitung. Man stellt sich zuerst auf die in der Anl. zur qual. Anal. angegebene Art aus käuflichem krystallisirten kohlensauren Natron Natronlauge dar, ermittelt ihr specif. Gewicht, löscht mit einer gewogenen Quantität der Lauge besten kaustischen Kalk und zwar eine solche Menge, dass auf 1 Theil in der verbrauchten Lauge enthaltenen Natronhydrats 2 Theile wasserfreier Aetzkalk kommen, verdampft in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, erhält einige Zeit im schwachen Glühen, verwandelt die noch warme Masse durch Stossen und Durchschlagen durch ein Blechsieb in ein mässig feines Pulver und hebt dies in einem wohlverschlossenen Glase auf.

Prüfung. Der Natron-Kalk darf, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure übergossen, nicht zu sehr brausen, und namentlich, mit reinem Zucker gemischt und zum Glühen erhitzt, kein Ammoniak entwickeln.

Anwendung. Er dient zur Analyse der stickstoffhaltigen organischen Körper. Die Theorie der Einwirkung auf dieselben wird unten erklärt werden.

5. Metallisches Kupfer.

Es dient bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper zur Reduction etwa gebildeten Stickoxydgases.

Man wendet dasselbe entweder in der Form von Drehspänen, in der dichter Drahtspiralen oder in der kleiner aus dünnem Kupferblech dargestellter Rollen an. — Den Spiralen oder Rollen gibt man eine Länge von 7 bis 10 Cm. und macht sie so dick, dass sie sich eben in die Verbrennungsröhre einschieben lassen. — Um das metallische Kupfer vollkommen frei von Staub, Oxydüberzug und dergl. zu erhalten, glüht man es zuerst an der Luft in einem Tiegel, bis seine Oberfläche oxydirt ist, füllt es alsdann in eine Glas- oder Porzellanröhre, leitet einen ununterbrochenen Strom von trocknem Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsapparat und der Röhre vertrieben ist, diese ihrer ganzen Länge nach zum Glühen. Erhitzt man früher, so explodirt der Apparat, je nach Umständen, ganz oder theilweise.

6. Kali.

a. Kalilauge.

Man bereitet sich nach der in der Anl. zur qual. Anal. für Natronlauge angegebenen Weise aus gereinigter Pottasche mit Hülfe von Kalkbrei Kalilauge (auf 1 Thl. Pottasche nimmt man 12 Thle. Wasser, — Kalk sind etwa $^2/_3$ Thle. erforderlich; derselbe wird mit seiner dreifachen Menge warmen Wassers zum Brei gelöscht), dampft die klar decantirte bis zu einem specifischen Gewichte von 1,27 bei raschem Feuer in einem eisernen Kessel ab, giesst sie noch etwas warm in eine Flasche, lässt sie bei gutem Verschluss derselben völlig absitzen, zieht die klare Lösung von dem Bodensatze ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

b. Kalihydrat (gewöhnliches).

Man bedient sich am einfachsten des im Form von Stängelchen vorkommenden käuflichen Kalihydrates. — Will man dasselbe selbst bereiten, so dampft man die sub a. genannte Lauge in einem silbernen Kesselchen bei starkem Feuer ein, bis das zurückbleibende, ölig fliessende Hydrat als Ganzes in weissen Nebeln zu verdampfen anfängt, giesst die geschmolzene Masse auf eine reine Eisenplatte aus, zerschlägt sie in Stückchen und hebt diese in wohlverschlossenem Glase zum Gebrauche auf.

c. Kalihydrat (mit Alkohol gereinigtes) s. qual. Anal. §. 30 b.

Anwendung. Die Kalilauge dient zur Absorption und somit zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure. In manchen Fällen wird ausser dem mit Kalilauge gefüllten Apparate noch ein mit Kalihydrat angefülltes Rohr zu Hülfe genommen. Des mit Alkohol gereinigten Kalihydrates, welches vollkommen frei von schwefelsaurem Kali ist, bedient man sich bei Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

7. Chlorcalcium.

a. Rohes geschmolzenes.

Bereitung. Man digerirt den bei der Darstellung des Ammoniaks erhaltenen, aus Chlorcalcium und Kalk bestehenden Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt, neutralisirt die alkalische Lösung mit Salzsäure genau, verdampft sie in einem eisernen Kessel zur Trockne, schmilzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, giesst die geschmolzene Masse aus, zerschlägt dieselbe und bewahrt sie in gut schliessenden Gläsern.

b. Gereinigtes abgedampftes.

Bereitung. Man löst das in a. beschriebene rohe Chlorcalcium in Kalkwasser, filtrirt die Lösung, sättigt sie genau mit Salzsäure, verdampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt den Rückstand einige Stunden lang im Sandbade einer ziemlich starken Hitze

(von etwa 200°) aus. Die weisse poröse Masse, welche man auf diese Art erhält, ist $CaCl + 2$ aq.

Anwendung. Das rohe geschmolzene Chlorcalcium dient zum Trocknen feuchter Gase, das gereinigte wendet man bei der Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers an. Seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren.

8. Saures chromsaures Kali.

Man reinigt das käufliche durch wiederholtes Umkrystallisiren, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum einen Niederschlag gibt, der sich in reiner Salzsäure vollkommen klar löst.

Eines solchen vollkommen schwefelsäurefreien Präparates bedarf man namentlich, wenn das Salz zur Oxydation organischer Körper zum Behufe der Bestimmung ihres Schwefelgehaltes dienen soll. Zu anderen Zwecken, z. B. zur Bestimmung des Kohlenstoffes organischer Körper durch Erhitzen derselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, kann man sich des einmal umkrystallisirten Salzes bedienen.

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper,

in

welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

§. 67.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders ins Auge zu fassen: Das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert.

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten. Im folgenden Abschnitte ist die Zusammensetzung in der ersten Columne in Zeichen, in der zweiten in Aequivalentzahlen ($H = 1$), in der dritten in Procenten angegeben. — Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit

beim Wägen sich auf eine grössere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,27, in 100 Theilen Salmiak aber 26,2 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,27 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,0627 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,90 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2394 Salmiak, entsprechend 0,0627 Stickstoff oder 20,90 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000, sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,062073 Stickstoff. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,69. Der Verlust beträgt sonach 20,90 weniger 20,69 = 0,21. Anstatt der oben angeführten 0,2394 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2294 bekommen, entsprechend 0,0601 Stickstoff. Hieraus ergibt sich als Procentgehalt der Substanz 20,03 und sonach als Verlust 0,87.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Fall einen Verlust von $^{21}/_{100}$, im anderen aber von $^{87}/_{100}$ Procent.

Nachdem wir so allgemeinhin die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind und die sonach in der Praxis allein in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äusseren Form besonders in dem Zustande ins Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenswürdigen und wichtigen ausschliessliche Rücksicht genommen.

A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Basen der ersten Gruppe.

§. 68.

1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid.

a. Das *schwefelsaure Kali*, welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, geschoben vierseitige Prismen, oder auch doppelt sechsseitige Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weisse Salzmasse. — Es löst sich etwas schwer in Wasser (1 Thl. erfordert 10 Thle. von 12° C.), von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 6). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgabe von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung. — Beim Glühen mit Salmiak geht das schwefelsaure Kali unter Aufschäumen in Chlorkalium über und zwar bei mehrmaliger Wiederholung vollständig (H. Rose).

Zusammensetzung:

KO	47,11	54,08
SO_3	40,00	45,92
	87,11	100,00

Das saure schwefelsaure Kali ($KO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist in Wasser leicht löslich und schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man wiederholt in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppeltschwefelsaure Kali befindet, Stückchen reines kohlensau-

res Ammon wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwickelung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali über. Beim Glühen mit Salmiak oder im Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geht es leicht und vollständig in Chlorkalium über. Mit überschüssiger Oxalsäure wiederholt abgedampft, geht es vollständig in oxalsaures Kali, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wiederholt (4 bis 6 Mal) abgedampft, vollständig in Chlorkalium über.

Zusammensetzung:

KO	47,11	46,59
NO_5	54,00	53,41
	101,11	100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern, bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgabe von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Veränderung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist. — (Vers. Nr. 7.) Mit überschüssiger Oxalsäurelösung wiederholt abgedampft, geht es in oxalsaures, mit überschüssiger Salpetersäure abgedampft, leicht und vollständig in salpetersaures Kali über. — Beim Glühen mit oxalsaurem Ammon bilden sich kohlensaures Kali und Cyankalium in sehr merklicher Menge

Zusammensetzung:

K	39,11	52,45
Cl	35,46	47,55
	74,57	100,00

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citrongelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässrigem Weingeist schwer löslich. 1 Thl. bedarf 12083 Thle. absoluten Alkohols, 3775 Thle. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Thle. von 55 Proc. (Vers. Nr. 8 a.). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 8 b.). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig. — Nach Andrews enthält das Kaliumplatinchlorid, selbst bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser.

Zusammensetzung:

K	39,11	16,00	K Cl	74,57	30,51
Pt	98,94	40,48	$PtCl_2$	169,86	69,49
3 Cl	106,38	43,52		244,43	100,00
	244,43	100,00			

§. 69.

2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als:
Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlensaures Natron. Von Kali getrennt wird es namentlich als Natriumplatinchlorid.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässrigem Weingeist (Vers. Nr. 9). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 10). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust. — Mit Salmiak geglüht, verhält es sich wie schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung:

NaO	31	43,66
SO_3	40	56,34
	71	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersaure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung (vergl. Vers. Nr. 11), bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 68 b.) zerlegt. Mit Salmiak oder in Chlorwasserstoffgas geglüht und mit Oxalsäurelösung oder wässriger Salzsäure abgedampft, verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz. Die Umsetzung mit wässriger Salzsäure gelingt leichter, d. h. schon bei weniger häufigem Abdampfen, als es bei dem salpetersauren Kali der Fall ist (v. Baumhauer*).

Zusammensetzung:

NaO	31	36,47
NO_5	54	63,53
	85	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. lösen bei 15° C. 0,7 Thle. (Wagner). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 12). Beim Erhitzen decrepitirt es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgabe von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weissglühhitze (in offenen Gefässen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen (vergl. Vers. Nr. 13). Wirkt eine Kohlenwasserstoffflamme auf schmelzendes Chlornatrium, so entweicht Chlorwasserstoff und es entsteht etwas kohlensaures Natron. Beim Abdampfen mit Oxalsäure oder Salpetersäure, sowie beim Glühen mit oxalsaurem Ammon verhält sich Chlornatrium wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

Na	23,00	39,34
Cl	35,46	60,66
	58,46	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 213.

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässrigem Ammon (Margueritte). Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es langsam Wasser an. Bei mässigem Glühen bis zum beginnenden Schmelzen nimmt es kaum, bei längerem Schmelzen aber erheblich an Gewicht ab (Vers. Nr. 14).

Zusammensetzung:

NaO	31	58,49
CO_2	22	41,51
	53	100,00

e. Das *Natriumplatinchlorid* krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser (Na Cl, Pt Cl_2 + 6 aq.) in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht lösen.

§. 70.

3. Ammon.

Die Verbindungen, in welchen das Ammon am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid.

Unter gewissen Umständen wird es auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases und häufig durch Sättigen des in Freiheit gesetzten Ammoniaks mit titrirter Säure bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 15). Bei 100° C. verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH_4	18,00	33,67	NH_3	17,00	31,80
Cl	35,46	66,33	ClH	36,46	68,20
	53,46	100,00		53,46	100,00

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citronengelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, harte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von

76procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 16). An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück. Erhitzt man jedoch irgendwie rasch, so werden Platintheilchen von den Dämpfen fortgeführt und verplatiniren den Deckel des Tiegels, in dem man erhitzt.

Zusammensetzung:

NH_4	18,00	8,06
Pt	98,94	44,30
3Cl	106,38	47,64
	223,32	100,00

NH_4Cl	53,46	23,94
$PtCl_2$	169,86	76,06
	223,32	100,00

NH_3	17,00	7,61
ClH	36,46	16,33
$PtCl_2$	169,86	76,06
	223,32	100,00

N	14,00	6,27
H_4	4,00	1,79
Cl_3	106,38	47,64
Pt	98,94	44,30
	223,32	100,00

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,96978 specif. Gewicht (Luft = 1). — 1 Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,25456 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 0,76 M. Druck, 0,02035, bei 10° C. 0,01607, bei 15° C. 0,01478 Volumina Stickgas (Bunsen).

Basen der zweiten Gruppe.

§. 71.

1. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weisses Pulver dar. Es lässt sich, frisch gefällt, nicht leicht klar abfiltriren, namentlich wenn die Fällung kalt geschah und die Lösung weder Salzsäure noch Salmiak enthält. In heissem und kaltem Wasser löst sich der schwefelsaure Baryt nicht. Er reisst beim Niederfallen leicht andere

Substanzen, welche in den Lösungen enthaltend sind, aus denen er sich ausscheidet, mit nieder, namentlich salpetersauren Baryt, Chlorbaryum, Eisenoxyd etc. Dieselben lassen sich meist erst nach dem Glühen durch Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln vollständig entfernen. Selbst wenn man eine Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Schwefelsäure fällt, enthält der Niederschlag Spuren von Chlorbaryum, die sich demselben auch mit siedendem Wasser nicht entziehen lassen, die aber von Salpetersäure aufgenommen werden (Siegle). Kalte verdünnte Säuren lösen zwar geringe, aber doch merkliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, so z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1,032 specif. Gew. 0,062 Thle. BaO, SO_3; kalte concentrirte Säuren lösen bedeutend mehr, so 1000 Theile Salpetersäure von 1,167 specif. Gew. 2 Thle. BaO, SO_3 (Calvert), — auch kochende Salzsäure löst merklich, so nahmen 230 CC. Salzsäure von 1,02 specif. Gew. mit 0,679 Grm. schwefelsaurem Baryt $^1/_4$ Stunde siedend 0,048 Grm. auf. Von den Säuren am wenigsten lösend wirkt die Essigsäure; so lösten 80 CC. derselben von 1,02 specif. Gew. $^1/_4$ Stunde mit 0,4 Grm. BaO, SO_3 siedend 0,002 Grm. (Siegle). Freies Chlor erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts beträchtlich (O. L. Erdmann), namentlich aber wirken manche Salze der Fällbarkeit des Baryts durch Schwefelsäure entgegen. Ich habe dies schon früher bei Chlormagnesium beobachtet, in sehr hohem Grade ist es aber besonders bei salpetersaurem Ammon (Mittentzwey) und citronensauren Alkalien (Spiller) der Fall. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht im letzten Falle der Niederschlag. — Enthält eine Flüssigkeit Metaphosphorsäure, so kann daraus Baryt durch Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen gefällt werden; auch ist der entstehende Niederschlag nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig (Scheerer, Rube). — An der Luft, bei 100° und in der Glühhitze ist der schwefelsaure Baryt völlig unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er verhältnissmässig leicht, aber meist nur theilweise, in Schwefelbaryum über. Mit Salmiak geglüht, wird derselbe unvollständig zersetzt. Kalte Lösungen von doppeltkohlensauren Alkalien oder von kohlensaurem Ammon zersetzen den schwefelsauren Baryt nicht oder richtiger, fast nicht, kalte Lösungen einfach-kohlensaurer fixer Alkalien wenig, kochende bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig (H. Rose). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht.

Zusammensetzung:

BaO	76,5	65,67
SO_3	40,0	34,33
	116,5	100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kalten und 15421 kochenden Wassers (Vers. Nr. 17), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon. Aus den durch diese Salze vermittelten

Lösungen wird er jedoch (aber nicht vollständig) wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammon. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, ist er fast unlöslich; 1 Theil erfordert etwa (vergl. Vers. Nr. 18) 141000 Theile. Seine Lösung in Wasser reagirt ganz schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Baryts durch kohlensaures Ammon. — An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. Im heftigsten Gebläsefeuer verliert er langsam alle Kohlensäure, es geschieht dies leichter beim Einwirken von Wasserdämpfen. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

BaO	76,5	77,67
CO_2	22,0	22,33
	98,5	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser auf (Vers. Nr. 19). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 20), nicht minder Anwesenheit von Chlorammonium (1 Thl. Kieselfluorbaryum löst sich in 428 Thln. gesättigter, und 589 Thln. verdünnter Salmiaklösung, J. W. Mallet). — In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht, und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

BaFl	87,5	62,72	Ba	68,5	49,10
$SiFl_2$	52,0	37,28	Si	14,0	10,04
	139,5	100,00	Fl_3	57,0	40,86
				139,5	100,00

§. 72.

2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als **schwefelsaurer** oder als **kohlensaurer Strontian** bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 6895 Thln. kalten und 9638 Thln. kochenden Wassers (Vers. Nr. 21), in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. Nr. 22), von kalter Salzsäure von 8,5 Proc. bedarf er 474 Thle., von kalter Salpetersäure von 4,8 Proc. 432 Thle., von kalter Essigsäure von 15,6 Proc. $\bar{A}$, HO dagegen 7843 Thle. (Vers. Nr. 23). Er löst sich in

Kochsalzlösung, wird aber daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt. Metaphosphorsäure (Scheerer, Rube), sowie citronensaure Alkalien, nicht aber freie Citronensäure (Spiller) verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Strontians durch Schwefelsäure. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist schwefelsaurer Strontian fast völlig unlöslich. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftigster Glühhitze ohne Zerlegung schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er in Schwefelstrontium über. Die Lösungen des einfach- und doppelt-kohlensauren Kalis, Natrons und Ammons zerlegen schon bei gewöhnlicher Temperatur den schwefelsauren Strontian vollständig, auch wenn bedeutende Mengen schwefelsaurer Alkalien zugegen sind (H. Rose). Kochen beschleunigt die Zersetzung.

Zusammensetzung:

SrO	51,75	56,40
SO_3	40,00	43,60
	91,75	100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Vers. Nr. 24), Gegenwart von Ammon vermindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 25). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammon und kohlensaures Ammon wieder gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Strontians durch kohlensaure Alkalien.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmählich seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO	51,75	70,17
CO_2	22,00	29,83
	73,75	100,00

§. 73.

3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Kalk gewogen. Um ihn in letztere Form zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weisses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Thln. Wasser (Poggiale). Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Relativ leicht löst sich der schwefelsaure Kalk, namentlich bei gelindem Erwärmen, in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Diehl). Die wässerige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist von 90 Proc. ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er ohne Zerlegung. Mit Kohle oder unter Einwirkung reducirender Gase geglüht, geht er in Schwefelcalcium über. Von den Lösungen einfach- oder zweifach-kohlensaurer Alkalien wird er noch leichter zersetzt, als der schwefelsaure Strontian.

Zusammensetzung:

CaO	28	41,18
SO_3	40	58,82
	68	100,00

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, feines Pulver dar. Er löst sich in 10601 Theilen kaltem und in 8834 Theilen kochendem Wasser (Vers. Nr. 26). Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, löst ihn viel weniger (Vers. Nr. 27), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch kleesaures Ammon nicht gefällt. Salmiak und salpetersaures Ammon erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammon und kohlensaures Ammon gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. — Neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls; völlig verhindert oder wesentlich beeinträchtigt wird die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien, wenn citronensaure (Spiller) oder metaphosphorsaure (Rube) Alkalien zugegen sind. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich kohlensaurer Kalk zu doppelt-kohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmählich seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt mit Hülfe des Gasgebläses ohne Schwierigkeit, im offenen Platintiegel enthaltenen kohlensauren Kalk (etwa 0,5 Grm.) kaustisch zu brennen, mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aber gelingt dies nicht vollständig (vergl. Vers. Nr. 28). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO	28	56,00
CO_2	22	44,00
	50	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt, aus heissen oder concentrirteren Lösungen gefällt, ein feines, weisses, aus unendlich kleinen undeutlichen Kryställchen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Betrachtet man die Oxalsäure als zweibasische Säure, so hat es die Formel 2 CaO, C_4O_6 + 2 aq. — Aus kalten, äusserst verdünnten Lösungen sich abscheidend, erscheint er deutlicher krystallinisch und stellt dann ein Gemenge der Salze 2 CaO, C_4O_6 + 2 aq. und 2 CaO, C_4O_6 + 6 aq. dar (Souchay und Lenssen). Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu gross ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsaure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. In den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium, selbst wenn dieselben heiss und concentrirt sind, löst sich der oxalsaure Kalk nicht, dagegen löst er sich leicht und in erheblichen Mengen in den heissen Lösungen der Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören. Aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschuss von oxalsauren Alkalien wieder niedergeschlagen (Souchay und Lenssen). Citronensaure (Spiller) und metaphosphorsaure (Rube) Alkalien hindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Kalks durch oxalsaure Alkalien. Beim Behandeln des oxalsauren Kalks mit den Lösungen vieler schwerer Metalle, z. B. des Kupferchlorids, salpetersauren Silberoxyds etc., setzt sich der oxalsaure Kalk um, es entsteht lösliches Kalksalz und ein Oxalat des schweren Metalloxydes, welches sich gleich oder später abscheidet (Reynoso). An der Luft und bei 100° ist der oxalsaure Kalk unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet hat er immer folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. 29, auch Souchay und Lenssen, Annal. der Chem. und Pharm. 100. 322):

2 CaO . . .	56 . .	38,36
C_4O_6 . . .	72 . .	49,32
2 aq. . . .	18 . .	12,32
	146 . .	100,00

Bei 205° verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt das entwässerte Salz ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweisse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunklerwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk. Wasserhaltiger oxalsaurer Kalk, rasch dunkler Rothgluth ausgesetzt, zersetzt sich unter weit stärkerer Kohleabscheidung.

§. 74.

4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in pyrophosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässerigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mässiger Glühhitze erleidet sie keine, bei ziemlich heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf. Mittelst des Gasgebläses gelingt es ziemlich leicht, aus kleineren Mengen von schwefelsaurer Magnesia alle Schwefelsäure auszutreiben. (Vers. Nr. 30). Mit Salmiak geglüht, zersetzt sich die schwefelsaure Magnesia nicht.

Zusammensetzung:

MgO	20	33,33
SO_3	40	66,77
	60	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia* stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kaltem Wasser (Vers. Nr. 31). In Ammon enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1 Theil erfordert etwa 45000 Theile (Vers. Nr. 32), Salmiak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes (Vers. Nr. 34 und Nr. 35). Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss. In Säuren, selbst Essigsäure löst sie sich leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12\,aq.$ ausgedrückt. Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen entweicht alles Wasser nebst dem Ammon, $2\,MgO, PO_5$ bleibt zurück. Der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure gibt sich durch ein lebhaftes Erglühen der Masse zu erkennen. — Löst man phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, so wird die Verbindung wieder vollständig niedergeschlagen, oder richtiger, so vollständig, als es der Löslichkeit des Salzes in Ammon, beziehungsweise Ammon und Ammonsalz enthaltendem Wasser entspricht. — Da Weber (Pogg. 73, S. 152) diese meine früher gemachte Angabe nicht bestätigt fand, so stellte ich weitere Versuche über diesen Gegenstand an (Nr. 33). Dieselben gaben mir genau dasselbe Resultat, wie die früheren.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weisse, oft ein wenig ins Graue spielende Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen un-

veränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. In Weissglühhitze der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt, entsteht 3 Mg O, PO_5, während PH_3, P und PO_3 entweichen, $3(2\,MgO, PO_5) = 2(3\,MgO, PO_5) + PO_5$ (Struve*). Feuchtes Curcumapapier verändert pyrophosphorsaure Magnesia nicht, ebensowenig geröthetes Lackmuspapier. — Löst man dieselbe in Salzsäure oder Salpetersäure, setzt Wasser zu, kocht anhaltend und fällt dann mit Ammon im Ueberschuss, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher, geglüht, nicht eben so viel 2 Mg O, PO_5 liefert, als man angewendet hatte; der Verlust beträgt nach Weber 1,3 bis 2,3 Proc. — Meine Versuche (Nr. 36) bestätigen dies und zeigen, unter welchen Umständen der Verlust am geringsten ist. Durch andauerndes Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird die pyrophosphorsaure Magnesia vollständig zerlegt und die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand zurückgeführt. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, so erhält man beim Glühen des Niederschlages die ganze Menge wieder.

Zusammensetzung:

PO_5	71,00	63,96
2 Mg O	40,00	36,04
	111,00	100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weisses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kaltem und in der gleichen Menge kochendem Wasser (Vers. Nr. 37). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwickelung. Die Magnesia löst sich ferner leicht und in Menge in den Lösungen neutraler Ammonsalze, und auch in den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium ist sie löslicher als in Wasser (Vers. Nr. 38). An der Luft zieht Magnesia langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg	12	60,03
O	8	39,97
	20	100,00

Basen der dritten Gruppe.

§. 75.

1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat, zuweilen als basisch essigsaure oder basisch ameisensaure Thonerde gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 349.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt, frisch gefällt, einen gallertartigen Niederschlag dar, der immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkalis, durch welches sie abgeschieden wurde, zurückhält und sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien lässt.

Das Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Aethylamin (Sonnenschein) leicht löslich, in Aetzammon schwer, in kohlensaurem Ammon nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammon wird durch gleichzeitig anwesende Ammonsalze sehr gemindert (Vers. Nr. 39). Die Richtigkeit meiner Angaben, welche ich auf die bei Ausarbeitung der ersten Auflage angestellten und sub. 39 mitgetheilten Versuche stützte, ist später durch eine umfassendere Arbeit von Malaguti und Durocher (Annal. de Chim. et de Phys. 3 Sér. 16. 421), sowie durch eine weitere, welche mein früherer Assistent, Herr J. Fuchs, ausführte, vollkommen bestätigt worden. Die ersteren geben weiter an, dass, wenn man eine Thonerdelösung mit Schwefelammonium fälle, die Flüssigkeit, auch wenn man sie schon nach 5 Minuten abfiltrire, frei von Thonerde sei. — Fuchs fand dies nicht bestätigt (Vers. Nr. 40). — Das Thonerdehydrat löst sich, frisch gefällt, in Salzsäure oder Salpetersäure leicht; nach dem Abfiltriren oder auch nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, dagegen löst es sich in den oben genannten Säuren viel schwieriger und nur bei längerem Digeriren auf. Es schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weisse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

b. Die nach a. durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mässigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weissglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glase. Die geglühte Thonerde löst sich in verdünnten Säuren sehr schwierig, in rauchender Salzsäure bei längerem Digeriren in der Wärme langsam aber vollständig auf. Ziemlich leicht und rasch löst sie sich, wenn man sie erst mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser erhitzt und später, zur Lösung der gebildeten schwefelsauren Thonerde, Wasser zufügt (A. Mitscherlich*). Im Wasserstoffgasstrom geglüht bleibt Thonerde unverändert. Mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen wird sie aufgeschlossen, so dass sich der Rückstand dann leicht in Wasser löst. Beim Glühen der Thonerde mit Salmiak entweicht Chloraluminium; es gelingt aber nicht, eine vollständige Verflüchtigung derselben zu bewerkstelligen (H. Rose). Schmelzt man Thonerde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons bei sehr hoher

*) Journ. f. prakt. Chemie 81. 110.

Temperatur, so entsteht in Wasser lösliches Natron-Aluminat (R. Richter). Reine Thonerde auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2 Al	27,50	53,40
3 O	24,00	46,60
	51,50	100,00

c. Versetzt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammon, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nur eben noch verschwindet, fügt essigsaures Natron oder essigsaures Ammon in reichlicher Menge zu und kocht einige Zeit, so schlägt sich die Thonerde als basisch essigsaure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages fast ganz vollständig nieder, so dass sich aus dem Filtrate beim Kochen mit Salmiak und Ammon nur noch unwägbare Flöckchen von Thonerdehydrat abscheiden. Bei Anwendung zu geringer Mengen von essigsaurem Natron erscheint der Niederschlag körniger; das Filtrat enthält alsdann grössere Mengen von Thonerde. Der Niederschlag lässt sich nicht besonders gut abfiltriren und auswaschen. Man verwende dabei siedendes Wasser, dem man etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zusetzt. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure leicht auf.

d. Verwendet man statt der in c. genannten essigsauren Salze die entsprechenden ameisensauren, so erhält man einen flockigen voluminösen Niederschlag von basisch ameisensaurer Magnesia, der sich ohne alle Schwierigkeit auswaschen lässt (Fr. Schulze*).

§. 76.

2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt, aus grünen Chromoxydlösungen frisch gefällt, einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali- und Natronlauge in der Kälte leicht zur dunkelgrünen Flüssigkeit, in Ammon in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellviolettrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammon ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Versuch Nr. 41). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert.

*) Chem. Centralbl. 1861. 3.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich, beim Glühen mit Salmiak erleidet es keine Veränderung ebensowenig beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Zusammensetzung:

2 Cr	52,48	68,62
3 O	24,00	31,38
	76,48	100,00

Basen der vierten Gruppe.

§. 77.

1. Zinkoxyd.

Das Zink wird als Oxyd oder als Schwefelzink gewogen. Die Ueberführung in Oxyd wird entweder durch Fällung des Zinks als basisch kohlensaures Zinkoxyd, als Schwefelzink oder auch durch Glühen vermittelt.

a. Das basisch *kohlensaure Zinkoxyd* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 44600 Thle. Vers. Nr. 42), in Kali, Natron, Ammon, kohlensaurem Ammon und Säuren leicht löslich ist. Kocht man die Lösungen in Kali- oder Natronlauge, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag aus. — Die Lösungen in Ammon oder kohlensaurem Ammon scheiden, namentlich wenn sie verdünnt sind, beim Kochen ebenfalls Zinkoxyd aus. — Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlensaurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht ZnO, CO_2, sondern eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyde in wechselnden, durch Concentration und Fällungsweise bedingten, Verhältnissen ist, Kohlensäure. Durch ihre Vermittelung bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag gibt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeit lang zum Sieden, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen

mit heissem Wasser vollständig vom Alkaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammon ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlensaures Zinkoxydalkali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit heissem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlensaure Zinkoxyd ein blendend weisses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlensauren erhalten, ein weisses leichtes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxyd und Zinkdampf. Beim Glühen in einem raschen Strome Wasserstoffgas erhält man metallisches Zink, während bei schwachem Gasstrom krystallisirtes Zinkoxyd erhalten wird (St. Claire Deville). Auch im letzteren Falle entweicht ein Theil des Zinks als Zinkdampf. In Wasser ist das Zinkoxyd unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwickelung gelöst. — Mit Salmiak geglüht, liefert es geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluss der Luft sehr schwer, beim Zutritt derselben aber und mit Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt. Mit einer genügenden Menge Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man die dem Oxyd entsprechende Menge Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn	32,53	80,26
O	8,00	19,74
	40,53	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weissen lockeren Niederschlag (ZnS, HO) dar. Bei Fällung desselben kommen — nach neu von mir angestellten Versuchen*) — folgende Thatsachen in Betracht: Farbloses Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen, aber nur langsam, gelbes Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen (1 : 5000) gar nicht. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas länger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von nachtheiligem Einfluss. Unter Berücksichtigung der mitgetheilten Bedingungen günstigster Ausfällung lässt sich Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur $^1/_{800000}$ enthält, voraus-

*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 263.

gesetzt, dass man 24 Stunden an einem gelinde warmen Orte stehen lässt. — Das hydratische Schwefelzink verstopft in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit die Poren des Filters leicht und lässt sich daher nur schwierig auf dem Filter auswaschen. Das Auswaschen gelingt am besten, wenn man Schwefelammonium enthaltendes Wasser nimmt, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zufügt (Analyt. Beleg. Nr. 43). — Das hydratische Schwefelzink löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder den einfachen Schwefelverbindungen der Alkalimetalle. Von Salzsäure und Salpetersäure wird er leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weisses Pulver, welches bei 100° C. die Hälfte, beim Glühen seinen ganzen Gehalt an Wasser verliert. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd. Durch Rösten an der Luft und heftiges Glühen des Rückstandes lassen sich kleinere Mengen von Schwefelzink leicht in Zinkoxyd überführen. — Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten getrockneten Schwefelzinks im Wasserstoffstrom erhält man reines wasserfreies Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn	32,53	67,03
S	16,00	32,97
	48,53	100,00

§. 78.

2. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [$(MnO + Mn_2O_3) = Mn_3O_4$], als Mangansulfür oder als schwefelsaures Manganoxydul gewogen. — Ausser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in ersterer Form, gefällt wird, nämlich kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat und Manganhyperoxyd.

a. Das *kohlensaure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser so gut wie nicht, in kohlensäurehaltigem etwas leichter löslich ist. Kohlensaures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Manganlösung durch kohlensaures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines anderen Ammonsalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, namentlich aber in Berührung mit kohlensaurem Alkali, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlichweisse Farbe an, indem sich ein Theil in Mangan-

oxyduloxydhydrat verwandelt. Beim Auswaschen des Niederschlages erhält man öfters ein etwas trübes Waschwasser. Lässt man dasselbe längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheidet sich das darin befindliche Mangan in braunen Flöckchen aus. — Bei Abschluss der Luft getrocknet, stellt der Niederschlag ein zartes, weisses, luftbeständiges Pulver [2 (Mn O, CO_2) + aq.], bei Zutritt der Luft getrocknet, ein mehr oder weniger schmutzig weisses dar. — Beim heftigen Glühen an der Luft wird dasselbe zuerst schwarz, dann geht es in braunes Manganoxyduloxyd über. Die Ueberführung erfordert indess einige Zeit und darf nie als beendigt angesehen werden, bis zwei Wägungen, zwischen denen der Niederschlag aufs Neue bei Luftzutritt geglüht worden ist, vollkommen übereinstimmen. Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten kohlensauren Manganoxyduls im Wasserstoffstrom erhält man Mangansulfür (H. Rose).

b. Das *Manganoxgdulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen, in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxyduloxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxyduloxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd, beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom in Mangansulfür übergeht.

c. Das *Manganoxyduloxyd*, in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein braunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine dunklere Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht, geht, mit Salmiak geglüht, in Chlorür über, löst sich, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, unter Entwickelung von Chlor zu Chlorür ($Mn_3 O_4 + 4 Cl H = 3 Mn Cl + Cl + 4 H O$). Beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

3 Mn. .	82,50 . .	72,05
4 O. . .	32,00 . .	27,95
	114,50 . .	100,00

d. Das *Manganhyperoxyd* erhält man bei Analysen öfters, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul einer steigenden Temperatur aussetzt. Bei 140° C. scheiden sich schon braune Flocken aus, bei 155° C. entwickelt sich viel salpetrige Säure und alles Mangan scheidet sich als wasserfreies Hyperoxyd aus. Es ist braunschwarz, setzt sich mit glänzender Oberfläche an die Gefässwände an, löst sich nicht in schwacher, in geringer Menge in heisser, concentrirter Salpetersäure (Deville). In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung, in Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Sauerstoff. — Auch im hydratischen Zustande wird das Manganhyperoxyd bei analytischen Trennungen nicht selten erhalten, so wenn man eine Manganoxydullösung mit unterchlorig-

saurem Natron oder, nach Zusatz von essigsaurem Natron, in der Wärme mit Chlor fällt. Der braunschwarze flockige Niederschlag ist, auf angegebene Art entstanden, alkalihaltig und lässt sich durch Auswaschen nicht wohl vollständig von Alkali befreien.

e. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, als ein fleischrother Niederschlag. Bei seiner Fällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen*), zu beachten, dass dieselbe schlecht und unvollständig gelingt, wenn man zu einer reinen Manganlösung nur Schwefelammonium, gleichgültig ob farbloses oder gelbes, setzt, während sie sehr gut von Statten geht, wenn noch Chlorammonium zugefügt wird. Selbst eine sehr grosse Menge Chlorammonium hindert die vollständige Ausfällung nicht; die Anwesenheit einer grossen Menge freien Ammons beeinträchtigt die vollständige Ausfällung etwas. In allen Fällen muss man mindestens 24, bei sehr verdünnten Lösungen aber 48 Stunden vergehen lassen, bevor man abfiltrirt. — Als Fällungsmittel ist gelbliches Schwefelammonium am geeignetsten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium ist selbst ein grösserer Ueberschuss von Schwefelammonium ohne Nachtheil. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen ein, so kann man mit Schwefelammonium das Mangan noch aus Lösungen fällen, welche nur $^1/_{400000}$ Manganoxydul enthalten. — Bleibt das fleischrothe hydratische Schwefelmangan längere Zeit unter der Flüssigkeit, aus welcher es ausgefällt wurde, stehen, so geht es zuweilen in grünes wasserfreies Mangansulfür über. Manchmal tritt diese Erscheinung schon nach Stunden oder Tagen, zuweilen aber erst nach Wochen ein. — In wässerigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc.) löst sich das hydratische Schwefelmangan unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird es braun, es bildet sich Manganoxyduloxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Beim Auswaschen des hydratischen Schwefelmangans setze man daher stets Schwefelammonium zu und halte das Filter mit dem Waschwasser möglichst voll. Dem Umstand, dass das Filtrat trübe durchläuft, beugt man vor, indem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zusetzt (Versuch Nr. 44). — Beim Glühen des mit Schwefel gemengten Niederschlages im Wasserstoffstrom entsteht wasserfreies Mangansulfür. Hat man gelinde geglüht, so ist dasselbe hellgrün, hat man stark geglüht, dunkelgrün bis schwarz. Weder das grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an (H. Rose).

Zusammensetzung:

Mn	27,5	63,22
S	16,0	36,78
	43,5	100,00

f. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weisse, zer-

*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 265.

reibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält sehr schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei irgend heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen und Manganoxyduloxyd entsteht. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

MnO	35,50	47,02
SO_3	40,00	52,98
	75,50	100,00

§. 79.

3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen, in Ammon und kohlensaurem Ammon löslichen Niederschlag dar. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssig zugesetztes Kali oder Natron vollständig gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes Pulver dar. Es verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht, mit Salmiak geglüht, geht es in metallisches Nickel über (H. Rose), auch beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas wird es leicht reducirt.

Zusammensetzung:

Ni	29,5	78,67
O	8,0	21,33
	37,5	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen*), zu beachten, dass die Fällung nicht gut gelingt, wenn man zu einer reinen Nickeloxydullösung nur Schwefelammonium setzt, während sie ohne Schwierigkeit stattfindet, wenn Salmiak zugegen ist. Selbst eine grosse Menge desselben ist ohne allen Nachtheil. Sehr zu vermeiden ist dagegen freies Ammon; sobald es vorhanden, bleibt Nickel gelöst. Die überstehende Flüssigkeit erscheint alsdann braun. Als Fällungsmittel wähle man farbloses oder hellgelbes Schwefelammonium, welches kein freies Ammon ent-

*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 257.

hält, und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so lässt sich — wenn man 48 Stunden Zeit gönnt — das Nickel mit Schwefelammonium noch aus Lösungen ausfällen, welche nur $^1/_{800000}$ Nickeloxydul enthalten. Da der Niederschlag bei Berührung mit Luft Sauerstoff aufnimmt und in schwefelsaures Nickeloxydul übergeht, so verwende man, um diesem Uebelstande vorzubeugen, zum Auswaschen Schwefelammonium enthaltendes Wasser, dem man zweckmässig anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zufügt, und halte das Filter stets möglichst voll (Vers. Nr. 45). — Aus bräunlichen Filtraten, welche Schwefelnickel gelöst enthalten, fällt dieses nieder, wenn man sie mit Essigsäure ansäuert und dann längere Zeit kocht. — Auch in concentrirterer Essigsäure löst sich Schwefelnickel sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxyd mit Schwefelsäure. Glüht man es mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom, so erhält man geschmolzenes Schwefelnickel (Ni_2 S) von blassgelber Farbe und metallischem Glanz. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht völlig constant (H. Rose).

§. 80.

4. Kobaltoxydul.

Die Formen, in welche das Kobalt zum Behufe seiner Bestimmung am besten übergeführt wird, sind folgende: reines metallisches Kobalt, Kobaltoxyduloxyd, schwefelsaures Kobaltoxydul, salpetrigsaures Kobaltoxydkali. Ausser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats und des Schwefelkobalts, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kali, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. Das so dargestellte Hydrat enthält jedoch stets noch eine gewisse Quantität der Säure und selbst nach dem vollständigsten Auswaschen mit heissem Wasser noch eine beträchtliche Menge des zur Fällung angewendeten Alkalis (Fremy, Journ. f. prakt. Chem. 57. 81). Ich fand diese Angabe vollkommen bestätigt (Vers. Nr. 46). Glüht man daher den Niederschlag in Wasserstoffgas und bringt das erhaltene metallische Kobalt mit feuchtem Curcumapapier in Berührung, so bemerkt man eine starke alkalische Reaction. Dieses nicht zu vermeidenden Alkaligehaltes halber eignet sich das so erhaltene Oxyd oder Metall nicht zur Bestimmung des Kobalts. —

Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser wie auch in Kali unlöslich, in Ammonsalzen löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich.

b. Glüht man reines Chlorkobalt oder salpetersaures Kobaltoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man *reines metallisches Kobalt*, in Gestalt eines grauschwarzen Metallpulvers. Dasselbe schmilzt schwerer als Gold, wird vom Magneten angezogen. — Fand die Reduction bei schwacher Hitze statt, so verbrennt das fein zertheilte Metall an der Luft zu Oxyduloxyd. Dies findet nicht statt, wenn man beim Reduciren stark glüht. Das Kobalt wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Sieden nicht zersetzend auf Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt es dasselbe. Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, liefert es unter Entbindung von schwefliger Säure schwefelsaures Kobaltoxydul; in Salpetersäure löst es sich leicht zu salpetersaurem Oxydul.

c. Glüht man salpetersaures Kobaltoxydul, so erhält man einen schwarzen Rückstand von constanter Zusammensetzung. Derselbe ist das dem Eisenoxyduloxyd entsprechende *Kobaltoxyduloxyd* und hat somit die Formel $CoO + Co_2O_3$ oder Co_3O_4 (Rammelsberg, Fremy). Es löst sich nicht in Wasser, in warmer Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür; beim Glühen mit Salmiak bleibt metallisches Kobalt. Wirkt dabei Sauerstoff oder Luft ein, so geht das erst entstandene Chlorür wieder in zum Theil amorphes, zum Theil krystallinisches, in Salzsäure unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure aber lösliches Oxyduloxyd, C_3O_4, über (Ph. Schwarzenberg*).

Zusammensetzung:

Co_3	88,5	73,44
O_4	32,0	26,56
	120,5	100,00

d. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen**), zu beachten, dass sie durch Schwefelammonium allein langsam und unvollständig, bei Gegenwart von Salmiak aber rasch und vollständig erfolgt. Freies Ammon bringt kaum Nachtheil; ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium nimmt, ist gleichgültig. — Unter Einhaltung der mitgetheilten günstigsten Bedingungen lässt sich Kobalt durch Schwefelammonium noch aus einer Lösung fällen, auch wenn dieselbe nur $^1/_{800000}$ Kobaltoxydul enthält. — Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt sich das Schwefelkobalt zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Man verwende daher zum Auswaschen schwefelammoniumhaltiges Wasser und halte das Filter möglichst voll. Zweckmässig ist es, dem

*) Annal. der Chem. und Pharm. 97. 211. — **) Journ. f. prakt. Chem. 82. 262.

Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. Das Schwefelkobalt löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirtem, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man je nach der Temperatur des Glühens verschiedene Schwefelungsstufen des Kobaltes. Da man somit über die Zusammensetzung des Rückstandes im Ungewissen bleibt, so eignet sich derselbe nicht zur Bestimmung des Kobaltes (H. Rose).

e. Das *schwefelsaure Kobaltoxydul* krystallisirt in Verbindung mit 7 aq. schwierig in schön rothen, schiefen, rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen sämmtliches Wasser und gehen in rosenrothes, wasserfreies Salz über. Dieses erträgt gelinde Glühhitze, ohne Säure zu verlieren. Es löst sich etwas schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Zusammensetzung:

CoO	37,5	48,39
SO_3	40,0	51,61
	77,5	100,00

f. Das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*, durch Vermischen einer Kobaltoxydullösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Salpetersäure oder Essigsäure leicht zu erhalten, stellt einen schön gelben, krystallinischen Niederschlag dar. Derselbe ist in reinem Wasser sehr merklich, in Kochsalz und Salmiak enthaltendem noch reichlicher löslich. In concentrirteren Lösungen der Kalisalze (KO, SO_3, — KCl, — KO, NO_5, — $KO, \bar{A}$) dagegen ist er unlöslich, selbst beim Kochen. Auch eine kleine Menge freier Essigsäure wirkt alsdann nicht lösend. Alkohol von 80 Proc. löst nicht, kochendes Wasser löst, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf. — Durch Kalilauge wird die Verbindung schwierig, durch Natronlauge oder Barytwasser leicht zersetzt, unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat (A. Stromeier*). — Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hat nach demselben folgende Zusammensetzung:

Co_2O_3	83,00	19,20
$3KO$	141,33	32,69
$5NO_3$	190,00	43,95
$2HO$	18,00	4,16
	432,33	100,00

100 Theile der Verbindung entsprechen somit 17,35 Kobaltoxydul (CoO) oder 13,64 Kobalt. Beim Glühen wird die Verbindung zersetzt und liefert alkalihaltiges Kobaltoxyduloxyd.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

§. 81.

5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird gewöhnlich als Oxyd, zuweilen als Eisensulfür gewogen. Ausser diesen Verbindungen haben wir das Eisenoxydhydrat, das bernsteinsaure Eisenoxyd, das essigsaure Eisenoxyd und das ameisensaure Eisenoxyd als die Formen, welche öfters die Bestimmung des Eisens vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, Alkalien und Ammonsalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen ausserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem muschligen Bruch. Der Niederschlag enthält, wenn man beim Fällen das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet, basisches Salz, bei Anwendung von überschüssigem Alkali findet sich etwas von diesem in dem Niederschlage, daher man bei Analysen nur mit Ammon fällen darf. — Unter gewissen Umständen, z. B. durch längeres Erhitzen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd im Wasserbad (wobei die blutrothe Lösung ziegelroth und im auffallenden Licht trübe wird) und nachherigen Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz erhält man ein rothbraunes Hydrat welches in kalten Säuren, selbst in concentrirten, gar nicht löslich ist und selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird (L. Pean de St. Gilles*).

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nicht sehr sorgfältig getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aussen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen. Reines Eisenoxyd auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. Zu einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser verhält es sich wie Thonerde. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, — mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, erhält man Einfach-Schwefeleisen.

Zusammensetzung:

2 Fe . . .	56 . .	70,00
3 O . . .	24 . .	30,00
	80 . .	100,00

c. Das *Schwefeleisen* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen Niederschlag dar. Beim Fällen desselben kommen, nach neu von

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 137.

mir angestellten Versuchen*), folgende Thatsachen in Betracht: Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt reine neutrale Eisenoxydullösungen langsam und unvollständig, — Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer wie Vollständigkeit, selbst ein grosser Ueberschuss desselben ist ohne Nachtheil, — Ammon ist ohne störende Einwirkung, — ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgültig. — Hält man die ermittelten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so kann man mit Schwefelammonium Eisen noch aus Lösungen fällen, auch wenn dieselben nur $^1/_{1600000}$ Eisenoxydul enthalten, doch muss man bei so grossen Verdünnungen 48 Stunden Zeit gestatten. — Da der Niederschlag bei Luftzutritt sich rasch oxydirt, so muss man beim Auswaschen dem Wasser Schwefelammonium zufügen und das Filter voll halten. Zweckmässig ist es ferner, dem Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. — In Mineralsäuren, selbst ganz verdünnten, löst sich das hydratische Schwefeleisen leicht. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht dasselbe in wasserfreies Einfach-Schwefeleisen über (H. Rose).

Zusamensetzung:

Fe . . .	28 . .	63,64
S	16 . .	36,36
	44 . .	100,00

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd* ($Fe_2 O_3$, $C_8 H_4 O_6$). Aus der Natur dieses Niederschlages ergibt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammon, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B. $2 (Fe_2 O_3, 3 SO_3) + 3 (2 NH_4 O, C_8 H_4 O_6) + 2 HO = 2 (Fe_2 O_3, C_8 H_4 O_6) + 6 (NH_4 O, SO_3) + 2 HO, C_8 H_4 O_6$. — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die präcipitirte Flüssigkeit nicht heiss filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heisses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heissem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammon entzieht ihm seine Säure grossentheils, warmes vollständiger als kaltes, es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Bernsteinsäure ($C_8 H_4 O_6$) 18 bis 30 Aeq. $Fe_2 O_3$ enthalten (Döpping).

e. Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in der Kälte mit kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit keine freie Säure mehr enthält

*) Journ. f. prakt. Chem. 82. 268.

und in Folge der Bildung basischen Salzes zwar schon tief roth geworden ist, aber noch vollkommen klar erscheint, fügt alsdann essigsaures Natron hinzu und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so schlägt sich alles Eisen als *basisch essigsaures Eisenoxyd* nieder. — Das Gelingen dieser Fällung ist dadurch bedingt, dass die Eisenoxydlösung hinlänglich verdünnt ist, dass die freie Säure derselben genügend abgestumpft und essigsaures Natron in hinlänglicher Menge zugefügt wird. Die Dauer des Kochens ist von geringerem Belang; bei richtig getroffenen Verhältnissen genügt schon einmaliges Aufkochen. Selbstverständlich ist es ferner, dass alles Eisen als Oxyd zugegen sein muss. Statt des kohlensauren und essigsauren Natrons lassen sich auch die entsprechenden Ammonsalze anwenden. — Der Niederschlag lässt sich zwar in der Regel gut abfiltriren und auswaschen, ohne dass Eisenoxyd ins Filtrat übergeht; zuweilen aber zeigt er auch entgegengesetzte Eigenschaften. Ich rathe beim Fällen nicht länger zu kochen, als nöthig, die Flüssigkeit ganz heiss zu filtriren und dem siedenden Auswaschwasser etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zuzusetzen, was ohne Nachtheil geschehen kann, da man den Niederschlag gewöhnlich doch wieder in Salzsäure löst und die Lösung schliesslich mit Ammon fällt.

f. Statt des in e. besprochenen essigsauren Natrons oder Ammons lassen sich auch die entsprechenden ameisensauren Salze anwenden. Das niederfallende *basisch ameisensaure Eisenoxyd* lässt sich leichter auswaschen, als das basisch essigsaure (Fr. Schulze*).

Basen der fünften Gruppe.

§. 82.

1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine lockere, hellweisse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues, mattes Pulver. Es lässt sich über einer Berzelius'schen Lampe nicht schmelzen, verändert beim Glühen sein Gewicht nicht. — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen Niederschlag dar. Die grossen, schwammigen Flocken reissen beim Schütteln

*) Chem. Centralblatt 1861. 3.

kleinere Theilchen nieder, so dass sich die Flüssigkeit vollkommen klärt. Es ist dies aber nur dann in ganz befriedigender Weise der Fall, wenn die Flocken bei Gegenwart von überschüssiger Silberlösung entstanden und wenn sie frisch gefällt sind, vergl. G. J. Mulder*). Das Chlorsilber ist in Wasser und in verdünnter Salpetersäure in hohem Grade unlöslich, starke Salpetersäure dagegen löst eine Spur. Salzsäure, namentlich concentrirte kochende, löst Chlorsilber in sehr wahrnehmbarem Grade. Nach Pierre bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. starke und 600 Thle. mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure. Bei genügendem Verdünnen einer solchen Lösung mit kaltem Wasser fällt das Chlorsilber so vollständig nieder, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Schwefelsäure, selbst concentrirte, löst das Chlorsilber nicht oder fast nicht, in verdünnter ist es so unlöslich als in Wasser. In einer Auflösung von Weinsteinsäure löst sich das Chlorsilber beim Erwärmen sehr merklich auf, beim Erkalten scheidet es sich, wenigstens zum grössten Theil, wieder ab. Die wässerigen Lösungen von Chlormetallen (Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzink etc.) lösen alle Chlorsilber in sehr merklicher Menge, namentlich wenn sie concentrirt und heiss sind. Bei genügendem Verdünnen mit kaltem Wasser scheidet sich der gelöste Antheil so vollständig ab, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. — Die Lösungen der salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden lösen ebenfalls das Chlorsilber etwas. Die Auflöslichkeit in der Kälte ist gering, in der Hitze dagegen sehr merklich. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst Chlorsilber in ziemlicher Menge, essigsaure Alkalien scheiden es aus der Lösung ab. Die Lösungen von Kali- und Natronhydrat zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Kochen, das Chlorsilber; es scheidet sich, unter Bildung von Chloralkalimetall, Silberoxyd ab. Die Lösungen des kohlensauren Natrons und Kalis zersetzen das Chlorsilber in der Siedehitze nur sehr unvollständig; nach längerem Sieden finden sich aber merkliche Spuren von Chloralkalimetall im Filtrat. In wässerigem Ammoniak, sowie in den Lösungen von Cyankalium und von unterschwefligsaurem Natron löst sich das Chlorsilber leicht. Nach Wallace und Lamont**) löst sich 1 Thl. Chlorsilber in 12,88 Thln. starkem wässerigen Ammon von 0,89 specif. Gew. Bei Einwirkung des Lichtes wird das Chlorsilber bald violet, endlich schwarz, indem es Chlor verliert und theilweise in $Ag_2 Cl$ übergeht. Die Umwandlung ist ganz oberflächlich, aber die dadurch bedingte Gewichtsdifferenz doch durch die Wage sehr wohl nachweisbar (Mulder, a. a. O. Seite 21). Behandelt man durch Lichteinwirkung violett oder schwarz gewordenes Chlorsilber mit Ammonflüssigkeit, so löst es sich unter Abscheidung einer sehr geringen Menge metallischen Silbers auf. $Ag_2 Cl$ gibt $Ag Cl$ und Ag. (Wittstein). Bei andauerndem (etwa 24stündigem) Con-

*) Die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Seite 19 und 311.
**) Chem. Gaz. 1859. 137.

tact mit reinem Wasser, namentlich heissem von 75° C., wird das Chlorsilber, auch bei Ausschluss aller Lichteinwirkung, grau und — wie es scheint — in der Art zersetzt, dass sich bei dem Niederschlag etwas Silberoxyd, in dem Wasser aber etwas Chlorwasserstoffsäure findet (Mulder). — Beim Digeriren mit überschüssiger Bromkaliumlösung oder Jodkaliumlösung geht das Chlorsilber vollständig in Bromsilber, beziehungsweise Jodsilber über (Field*). — Beim Trocknen wird das Chlorsilber pulverig, beim Erhitzen färbt es sich gelb, bei 260° C. schmilzt es zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkaltet stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. Das Chlorsilber, in Chlorgas geschmolzen, absorbirt etwas Chlor; beim Erkalten entweicht dasselbe, aber nicht vollständig. Soll es vollständig ausgetrieben werden, wie dies bei ganz genauen Versuchen geschehen muss, so leitet man über das im Chlorstrom geschmolzene Chlorsilber kohlensaures Gas, bevor man erkalten lässt (Stas **). — Mit Kohle geglüht wird das Chlorsilber nicht, in einem Strome von Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag	107,97	75,28
Cl	35,46	24,72
	143,43	100,00

c. Das *Schwefelsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich, nach dem Absitzen, gut abfiltriren und auswaschen und ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel. Cyankaliumlösung löst Schwefelsilber nicht, wenn es nicht in grossem Ueberschuss angewandt wird. In letzterem Falle löst es sich etwas, fällt aber leicht aus der Lösung meist schon bei Wasserzusatz nieder (Béchamp***). Im Wasserstoffstrom geglüht, geht das Schwefelsilber leicht und vollständig in metallisches Silber über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Ag	107,97	87,07
S	16,00	12,93
	123,97	100,00

*) Quarterl. Journ. of the chem. soc. X. 234; — Journ. f. prakt. Chem. 73. 404. — **) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, pag. 37. Die Gewichtsabnahme, welche etwa 100 Grm. Chlorsilber durch Austreibung des absorbirten Chlors erlitten, betrug 7 bis 13 Milligramm. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 60. 64.

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammon löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt es in Silber, welches gemengt mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas. — Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es nach Glassford und Napier unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst.

Zusammensetzung:

Ag	107,97	80,60
C_2N	26,00	19,40
	133,97	100,00

§. 83.

2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlensaure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlensaure Bleioxyd* stellt einen schweren, weissen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Theil erfordert 50550 Theile, Vers. Nr. 47. a.), ein wenig leichter in solchem, welches Ammon und Ammonsalze enthält (vergl. die Vers. Nr. 47. b. u. c.), auch in kohlensäurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlensäure.

b. Das *oxalsaure Bleioxyd* ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammonsalzen (Vers. Nr. 48). In verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weissglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlensäure an. Mit Salmiak geglüht, verwandelt es sich in Chlorblei. Das schmelzende Bleioxyd löst leicht Kieselsäure und damit verbundene Erden auf.

Zusammensetzung:

Pb	103,50	92,83
O	8,00	7,17
	111,50	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem Wasser (Vers. Nr. 49), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 50), weit mehr in solchem, welches Ammonsalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 51), — nicht oder fast nicht in Alkohol und Weingeist. — Von den Ammonsalzen sind namentlich das salpetersaure, essigsaure und weinsaure geeignet, als Lösungsmittel für schwefelsaures Bleioxyd zu dienen; die beiden letzteren wendet man durch Ammon stark alkalisch gemacht an (Wackenroder). — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung, wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. — Eine mässig concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst das schwefelsaure Bleioxyd schon in der Kälte vollständig, rascher erfolgt die Lösung bei mässigem Erwärmen; beim Sieden schwärzt sich die Lösung unter Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei (J. Löwe*). Die Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Bleioxyd. Die Lösungen der einfach-kohlensauren Alkalien, nicht die der zweifach-kohlensauren, lösen dabei etwas Bleioxyd auf (H. Rose**). In heisser Kali- oder Natronlauge löst sich das schwefelsaure Bleioxyd leicht, an der Luft und bei gelindem Glühen ist es unveränderlich, in stärkerer Hitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 52), sofern jede Einwirkung reducirender Gase ausgeschlossen wird, — ist dies nicht der Fall, so nimmt das Gewicht durch Reduction des PbO, SO_3 zu PbS fortwährend ab (Erdmann***). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei. Bei gesteigerter Hitze wirkt dasselbe auf unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd, so dass metallisches Blei und schweflige Säure resultiren. Beim Schmelzen mit Cyankalium erhält man alles Blei als Metall. Mengt man schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefel und setzt das Gemenge im Wasserstoffstrom einer **starken** Rothglühhitze aus, so erhält man die dem schwefelsauren Bleioxyd entsprechende Menge Einfachschwefelblei.

Zusammensetzung:

PbO	111,50	73,60
SO_3	40,00	26,40
	151,50	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 348. — **) Pogg. Annal. 95. 426. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 62. 381.

e. Das *Chlorblei* stellt entweder kleine, glänzende Krystallnadeln, oder ein weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 135 Theilen Wasser, weit leichter in heissem, weniger leicht in salzsäurehaltigem oder in salpetersäurehaltigem [1 Thl. bedarf 1636 Thle. des letzteren (Bischof)], reichlich in concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser theilweise fällbar, kaum in Weingeist von 70 bis 80 Proc.; nicht in absolutem Alkohol. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

Zusammensetzung:

Pb . .	103,50 . .	74,48
Cl . .	35,46 . .	25,52
	138,96 . .	100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung aus einer freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ist zu beachten, dass nur bei starker Verdünnung alles Blei ausgefällt wird. Bei einem Gehalte der Flüssigkeit von 2,5 Proc. ClH z. B. wird schon nicht alles Blei ausgefällt (M. Martin*). An der Luft ist dasselbe unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Nach H Rose nimmt es dabei durch Oxydation an Gewicht merklich — bei länger fortgesetztem Trocknen um einige Procente — zu**). Ich habe dies vollkommen bestätigt gefunden (vergl. analyt. Belege Nr. 53). Setzt man mit etwas Schwefelpulver gemengtes Schwefelblei im Wasserstoffstrom völliger Rothglühhitze aus, so erhält man reines krystallinisches Einfachschwefelblei; bei Anwendung schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung PbS entspricht (H. Rose***). In concentrirter heisser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	86,61
S	16,00 . .	13,39
	119,50 . .	100,00

g. Eigenschaften und Zusammensetzung des *chromsauren Bleioxyds* siehe bei Chromsäure §. 130.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 374. — **) Pogg. Annal. Bd. 91. 110 und Bd. 110. 134. — ***) Pogg. Annal. Bd. 110. 135.

§. 84.

3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid, zuweilen auch als Oxyd gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweisses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360° C., verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein Wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge in Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. Nr. 54). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmählich die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer grösseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge, an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliessen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weisses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmählich zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmählich vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid ($Hg_2Cl + ClH + O = 2HgCl + HO$). Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpetersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorammonium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° C. kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher erst zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2 Hg	200,00	84,94
Cl	35,46	15,06
	235,46	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure im verdünnten Zustande lösen es nicht, heisse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Aus Quecksilberchloridlösung, welche viel freie Salzsäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff nur bei gehöriger Verdünnung alles Quecksilber als Quecksilbersulfid ausgefällt; bei starker Concentration dagegen scheidet sich Quecksilberchlorür und Schwefel aus (M. Martin*). Kalilauge, selbst kochende nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es, aber nur bei Gegenwart von freiem Alkali leicht (Vers. Nr. 55), Schwefelammonium, Cyankalium, sowie schwefligsaures Natron lösen es nicht. Die Auflöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelkalium bedingt es, dass man Quecksilber durch Schwefelammonium aus Lösungen nicht vollständig fällen kann, welche Kali- oder Natronhydrat oder kohlensaures Kali oder Natron enthalten. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn eine Quecksilberchloridlösung viel Chlorkalium oder Chlornatrium enthält, denn aus einer solchen fällt Kali- oder Natronhydrat kein Quecksilberoxyd (H. Rose**). An der Luft ist das Quecksilbersulfid (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° C. erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

Hg	100,00	86,21
S	16,00	13,79
	116,00	100,00

d. Das *Quecksilberoxyd* stellt, auf trocknem Wege dargestellt, ein krystallinisches, ziegelrothes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz wird. Es erträgt mässige Hitze ohne zersetzt zu werden; bei anfangender Glühhitze aber zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. War es rein, so bleibt zuletzt kein fixer Rückstand, auch dürfen alsdann die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier nicht röthen. In Wasser löst sich das Quecksilberoxyd in Spuren, die Lösung reagirt ganz schwach alkalisch. In Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Quecksilberoxyd leicht.

Zusammensetzung:

Hg	100,00	92,59
O	8,00	7,41
	108,00	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 376. — **) Pogg. Annal. 110. 141.

§. 85.

5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in Regel als **Metall**, als **Oxyd** oder als **Kupfersulfür** gewogen. Ausser diesen Formen müssen wir noch das **Kupfersulfid**, das **Kupferoxydul** und das **Kupferschwefelcyanür** genauer ins Auge fassen.

a. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weissglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlensäurefreier Luft verändert sich das geschmolzene Kupfer nicht, an feuchter kohlensäurehaltiger Luft läuft es allmählich, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. Gefälltes fein zertheiltes Kupfer oxydirt sich mit Wasser und Luft in Berührung, namentlich bei erhöhter Temperatur, weit rascher. — An der Luft geglüht, überzieht sich das Kupfer mit einer schwarzen Oxydschicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, weder in der Kälte noch beim Kochen, bei Gegenwart von Luft langsam. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammon bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

b. *Kupferoxyd.* Versetzt man eine verdünnte, kalte wässerige Lösung eines Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat (Cu O, H O), welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmählich braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser grösstentheils verliert und in 3 Cu O, H O übergeht (**Harms***). Dass diese Veränderung sogleich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit fast bis zum Sieden erhitzt, ist bekannt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. — Mischt man die oben genannten Lösungen in concentrirtem Zustande, so erhält man ausser einem blauen Niederschlage eine blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe sehr fein suspendirtem Hydrat verdankt. Aus einer solchen lässt sich auch durch anhaltendes Kochen nicht alles Kupfer fällen, wohl aber nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird durch überschüssiges Alkali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. Das durch Fällung mit Kali oder Natron aus heisser verdünnter Lösung erhaltene Oxydhydrat (3 Cu O, H O) hält einen Antheil Alkali mit Hart-

*) Arch. der Pharm. 139. 35.

näckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlensaurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Glühen über der Gas- oder Weingeistlampe, sofern alle reducirenden Gase ausgeschlossen sind, an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 56). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in $Cu_5 O_3$ über (Favre und Maumené). — Mit Kohle oder unter dem Einflusse reducirender Gase geglüht, wird das Kupferoxyd überaus leicht reducirt. An der Luft erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — Gemengt mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom, zuletzt stark, geglüht, geht das Kupferoxyd in Kupfersulfür ($Cu_2 S$) über (H. Rose). — In Berührung mit der Atmosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 57). — In Wasser ist das Kupferoxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammon. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent.

Zusammensetzung:

Cu	31,70	79,85
O	8,00	20,15
	39,70	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Kupfersulfid* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar*). Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird es grünlich und lackmusröthend, indem sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet; aus diesem Grunde muss das Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen werden. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpetersäure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst; daher kommt es, dass aus einer Kupferlösung selbst bei grossem Gehalte an freier Salzsäure alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird (Grundmann**). Nur wenn man ein Kupfersalz geradezu in reiner Salzsäure von 1,1 specif. Gew. löst, bleibt etwas unausgefällt (M. Martin***). Von Kali- und Schwefelkaliumlösung, namentlich kochender, wird Schwefelkupfer nicht, von Schwefelammonium merklich, von Cyankalium leicht aufgenommen. Im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht es in reines Kupfersulfür, $Cu_2 S$, über.

*) Aus den Versuchen, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Theil Cu S in etwa 950000 Thln. Wasser löst. — **) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 67. 375.

d. Versetzt man die blaue Lösung, welche man erhält, wenn man zu Kupferoxydlösung Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss bringt, mit Trauben- oder Milchzuckerlösung und erwärmt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von *Kupferoxydulhydrat*, welcher alles in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält und bald, namentlich bei stärkerem Erhitzen, roth wird, indem das Hydrat in Oxydul (Cu_2O) übergeht. Der in Wasser unlösliche Niederschlag hält hartnäckig Alkali zurück. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert es sich lösendes schwefelsaures Kupferoxyd und sich ausscheidendes Metall.

e. Das *Kupfer-Schwefelcyanür* (Cu_2, CyS_2), welches immer entsteht, wenn Schwefelcyankalium mit einer Kupferoxydlösung zusammenkommt, die mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure versetzt ist, stellt einen weissen Niederschlag dar, welcher in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure so gut als unlöslich ist. Bei 115° C. getrocknet, enthält es noch 1 bis 3 Proc. Wasser, welches erst dann entweicht, wenn das Salz bis zu beginnender Zersetzung erhitzt wird, weshalb sich das Kupferschwefelcyanür zu directer Wägung nicht gut eignet. Bei Luftabschluss mit Schwefel geglüht, geht es in Kupfersulfür (Cu_2S) über (Rivot*). Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung. Kali- und Natronlauge scheiden unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetallen Kupferoxydhydrat aus.

f. Das *Kupfersulfür* (Cu_2S), wie man es durch Glühen des CuS im Wasserstoffstrom oder des Cu_2, CyS_2 mit Schwefel erhält, stellt eine grauschwarze Masse dar, die sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen und schmelzen lässt.

Zusammensetzung:

2 Cu	63,40	79,85
S	16,00	20,15
	79,40	100,00

§. 86.

6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen als **Oxyd** oder als **chromsaures Wismuthoxyd** ($BiO_3, 2\,CrO_3$) gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das **basisch kohlensaure Wismuthoxyd**, das **basisch salpetersaure Wismuthoxyd** und das **Schwefelwismuth** kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd in der Regel vermitteln.

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blass citronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium wird es — und zwar ganz vollständig (H. Rose*) — reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht. Beim Glühen mit Salmiak liefert es, unter Verpuffung, metallisches Wismuth.

Zusammensetzung:

Bi	208	89,655
O_3	24	10,345
	232	100,000

b. *Kohlensaures Wismuthoxyd.* Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlensaures Ammon im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd ($Bi\,O_3$, $C\,O_2$), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — (Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig.) Der Niederschlag lässt sich leicht aussüssen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

c. *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.* Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, durch Vermischen einer keine oder wenig freie Säure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Wasser erhalten, stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es lässt sich mit reinem kalten Wasser nicht auswaschen, ohne merkliche Veränderung zu erleiden. Es wird nämlich basischer, während das Waschwasser saure Reaction zeigt und Wismuth enthält. — Anders als reines Wasser verhält sich eine kalte Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon mit 500 Thln. Wasser. Sie lässt das basisch salpetersaure Wismuthoxyd unverändert, so dass im Filtrat kein Wismuth nachgewiesen werden kann. Wäscht man dagegen mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Ammon, so finden sich im Filtrate nachweisbare Spuren von Wismuth. Diese Angaben haben nur dann Gültigkeit, wenn freie Salpetersäure nicht zugegen ist (J. Löwe**). Beim Glühen geht das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in reines Oxyd über.

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 188. — **) Journ. f. prakt. Chem. 74. 341.

d. Das *chromsaure Wismuthoxyd* von der Formel BiO_3, $2\,CrO_3$, welches man beim Zusammenbringen von einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer etwas überschüssigen Menge von saurem chromsauren Kali erhält, stellt einen orangegelben, dichten, sich leicht absetzenden Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Anwesenheit von etwas freier Chromsäure, wohl aber in Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100 bis 112° C. lässt es sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden (Löwe*).

Zusammensetzung:

BiO_3	232,0	69,59
$2\,CrO_3$	101,5	30,41
	333,5	100,00

e. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium. Mässig concentrirte Salpetersäure löst es leicht, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. Bei Ausfällung von Wismuth aus salpetersaurer Lösung sorge man daher für genügende Verdünnung und hinlänglichen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff; Salzsäure beeinträchtigt die Fällung durch Schwefelwasserstoff nur, wenn eine sehr grosse Menge zugegen und die Flüssigkeit ganz concentrirt ist. An der Luft ist das Schwefelwismuth unveränderlich, bei 100° getrocknet, nimmt es durch Sauerstoffaufnahme fortwährend etwas an Gewicht zu; bei länger fortgesetztem Trocknen ist diese Zunahme ziemlich bedeutend (Anal. Belege Nr. 58). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Schwefelwismuth vollständig reducirt (H. Rose), langsamer findet die Reduction beim Glühen im Wasserstoffstrom Statt.

Zusammensetzung:

Bi	208	81,25
3 S	48	18,75
	256	100,00

§. 87.

7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Ausser diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlensaure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 291.

dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weissglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle, in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffgas wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	87,50
O . . .	8,00 . .	12,50
	64,00 . .	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weissen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlensaurem Ammon höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 59). In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht. Bei Ausfällung von Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff hat man daher zu beachten, dass nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sei. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Schwefelcadmium unter Abscheidung von Schwefel. Es lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100 oder 105° C. trocknen. Beim selbst gelinden Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich Cadmium in nicht unbedeutender Menge (H. Rose*) und zwar zum Theil unzersetzt, zum Theil als Cadmiumdampf.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	77,78
S . . .	16,00 . .	22,22
	72,00 . .	100,00

Basen der sechsten Gruppe.

§. 88.

1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im **regulinischen Zustande** gewogen. Ausser dieser Form haben wir noch das **Schwefelgold** hier zu betrachten, da das Gold nicht selten als solches gefällt wird.

*) Pogg. Annal. 110. 134.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes, schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. *Schwefelgold.* Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold (AuS_3) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmählich in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür (Au S) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ($2\,AuCl_3 + 3\,HS + 3\,HO = 2\,AuS + 6\,HCl + SO_3$). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

§. 89.

2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als **Ammonium-** oder **Kaliumplatinchlorid**, selten als **Schwefelplatin**.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platinschwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich. Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässerige Alkalien kaum an, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 70, die des *Kaliumplatinchlorids* §. 68 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin.* Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünntere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfange kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmählich, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet

sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welcher sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmählich, Platin wird frei, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. — Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

§. 90.

3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird als **Antimonsulfür**, als **antimonsaures Antimonoxyd** (antimonige Säure), oder — aber nur in seltenen Fällen — im **metallischen Zustande** gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von amorphem *Antimonsulfür*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfür. Dasselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung aufgenommen. Antimonlösungen werden daher von Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn sie nicht allzuviel freie Salzsäure enthalten und hinlänglich verdünnt sind. In Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst sich amorphes Antimonsulfür leicht, in Ammon wenig, in kohlensaurem Ammon sehr wenig, in saurem schwefligsauren Kali nicht. Das im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete amorphe Antimonsulfür nimmt bei 100° C. nur ganz wenig an Gewicht ab; länger bei 100° C. getrocknet bleibt sein Gewicht constant. Es enthält aber alsdann immer noch eine kleine Menge Wasser, welche selbst bei 190° C. noch nicht völlig entweicht, wohl aber bei 200° C., wobei es schwarz und krystallinisch wird (H. Rose*) und analytische Belege Nr. 60). Im Kohlensäurestrom gelinde geglüht, bleibt das Gewicht des schwarz und krystallinisch gewordenen Schwefelantimons constant, nur bei sehr starkem Glühen verflüchtigen sich kleine Mengen von Schwefelantimon. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt amorphes Antimonsulfür lang-

*) Journ. f. prakt. Chem. 59. 331.

sam Sauerstoff auf, so dass man dann beim Behandeln des Niederschlags mit Weinsteinsäure ein antimonoxydhaltiges Filtrat bekommt.

Die der antimonigen und Antimonsäure entsprechenden Antimonsulfurete sind in Wasser, auch in Schwefelwasserstoff enthaltendem, ebenfalls unlöslich. In wässerigem Ammon löst sich reines Fünffach-Schwefelantimon, namentlich beim Erwärmen, völlig, — in wässerigem kohlensauren Ammon lösen sich Spuren. Beim Erhitzen des getrockneten Fünffachschwefelantimons im Kohlensäurestrom entweichen 2 Aeq. Schwefel, schwarzes krystallinisches Dreifach-Schwefelantimon bleibt zurück.

Beim Behandeln des Dreifach- oder Fünffach-Schwefelantimons mit rauchender Salpetersäure tritt kräftige Oxydation ein. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, beim Eindampfen zur Trockne Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat, beim Glühen endlich antimonsaures Antimonoxyd. Auch beim Glühen des Schwefelantimons mit der 30- bis 50fachen Menge Quecksilberoxyd erhält man antimonsaures Antimonoxyd (Bunsen*). — Beim Glühen der Schwefelantimone in Wasserstoff erhält man metallisches Antimon.

Zusammensetzung:

Sb	122,00	71,77
S_3	48,00	28,23
	170,00	100,00

b. Das *antimonsaure Antimonoxyd* (die *antimonige Säure*) stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, unschmelzbares, bei Ausschluss reducirender Gase feuerbeständiges Pulver dar. Es löst sich kaum in Wasser, sehr schwer in Salzsäure; mit Schwefelammonium übergossen, erleidet es keine Veränderung. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt es saure Reaction.

Zusammensetzung:

Sb	122,0	79,22
O_4	32,0	20,78
	154,0	100,00

c. Das *metallische Antimon* stellt, durch Fällung auf nassem Wege erhalten, ein glanzloses, schwarzes Pulver dar. Es lässt sich ohne Veränderung bei 100° C. trocknen. In mässiger Glühhitze schmilzt es, in einem Gasstrom, z. B. in Wasserstoff geglüht, verdampft es. Antimonwasserstoff bildet sich dabei nicht. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration derselben in mit mehr oder weniger antimoniger Säure gemengtes Antimonoxyd.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 3.

§. 91.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

Das Zinn wird in der Regel als Zinnoxyd gewogen. Ausser dieser Verbindung interessiren uns hier zunächst die beiden Sulfurete, da sie die Ueberführung in Oxyd nicht selten vermitteln.

a. *Zinnoxyd.* Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure, oder dampft man eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man das Hydrat des Zinnoxyds b. (Metazinnsäurehydrat) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenig in Salzsäure, röthet auch nach vollständigem Auswaschen Lackmus. Fällt man dagegen Zinnchloridlösung durch ein Alkali, durch Glaubersalz oder salpetersaures Ammon, so erhält man das Hydrat des Zinnoxyds a., welches sich in Salzsäure leicht löst. — Beide Hydrate gehen beim Glühen in Zinnoxyd über. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass das Wasser in der blossen Rothglühhitze nicht ganz vollständig entweicht; erst bei stärkerem Glühen ist dies der Fall (Dumas*). Das Zinnoxyd stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Mit einem Ueberschuss von Salmiak geglüht, verflüchtigt es sich vollständig als Chlorid. Mit Cyankalium geschmolzen, erhält man alles Zinn in Form von Metallkugeln, von welchen man die Schlacke ohne Zinnverlust trennen kann, wenn man zu ihrer Lösung verdünnten Weingeist verwendet und die Flüssigkeit rasch vom Zinn abgiesst (H. Rose**).

Zusammensetzung:

Sn	59	78,67
O_2	16	21,33
	75	100,00

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydullösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur dann vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Lösung genügend verdünnt ist. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammon, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, leicht in heisser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 105. 104.

**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 189.

c. Das *Zinnsulfidhydrat* stellt einen hellgelben Niederschlag dar. Er hat Neigung, beim Auswaschen mit reinem Wasser ein trübes Filtrat zu liefern und die Poren des Filters zu verstopfen; beim Auswaschen mit Wasser, welches Kochsalz, essigsaures Ammon oder dergleichen enthält, ist dies nicht der Fall (Bunsen). Beim Trocknen wird der Niederschlag dunkler. Er ist in Wasser unlöslich, Ammon löst ihn schwierig, saures schwefligsaures Kali nicht, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heisse Salzsäure leicht. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinlänglich verdünnt ist. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert das Zinnsulfid je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser $^1/_2$ oder 1 Aeq. Schwefel und geht in Anderthalb- oder Einfach-Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht es in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

§. 92.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd, als Arsensulfür, als arsensaure Ammonmagnesia oder als basisch arsensaures Eisenoxyd. Ausserdem haben wir noch das arsenikmolybdänsaure Ammon kennen zu lernen.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weisses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb erscheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser, auch Schwefelwasserstoff enthaltendem, unlöslichen*) Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zerlegung zu erleiden, bei 100° C. trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und

*) Aus den Versuchen, welche ich bei der Untersuchung des Weilbacher Wassers (Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Dr. Fresenius, V. Schwefelquelle zu Weilbach, Wiesbaden, Kreidel und Niedner 1856) angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Thl. AsS_3 in ungefähr 1 Million Theilen Wasser löst.

verdampft unzersetzt. Alkalien, kohlensaure Alkalien und alkalische Schwefelmetalle, auch saures schwefligsaures Kali lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure.

Zusammensetzung:

As . . .	75 . .	60,98
3 S . . .	48 . .	39,02
	123 . .	100,00

c. Die *arsensaure Ammonmagnesia* stellt einen weissen, etwas durchscheinenden, feinkrystallinischen Niederschlag dar. Derselbe hat die Formel $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + 12$ aq. Bei 100° C. verliert er 11 Aeq. Wasser und hat somit, bei dieser Temperatur getrocknet, die Formel $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 +$ aq. Beim Glühen verliert er sein Wasser und Ammon und geht in $AsO_5, 2\,MgO$ über. Da aber das entweichende Ammoniakgas reducirend auf die Arsensäure wirkt, so erhält man einen Gewichtsverlust, der um so bedeutender ist, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Der Verlust beträgt 4 bis 12 Proc. des Arsens, welches in dem Salze enthalten war (H. Rose). Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser. 1 Thl. des bei 100° C. getrockneten Salzes erfordert 2656 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 2788 Thle. Wasser von 15° C. In ammonhaltigem Wasser löst es sich noch weit schwieriger. 1 Thl. des bei 100° C. getrockneten Salzes erfordert 15038 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 15786 Thle. einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit (specif. Gewicht 0,96) und 3 Thln. Wasser bei 15° C. — In Salmiak enthaltendem Wasser ist der Niederschlag weit leichter löslich. 1 Thl. wasserfreies Salz bedarf 886 Thle. einer Lösung von 1 Salmiak in 7 Wasser. — Gehalt an Ammon verringert die Lösungsfähigkeit der Salmiaksolution. 1 Thl. des wasserfreien Salzes bedarf 3014 Thle. einer Flüssigkeit zur Lösung, welche aus 60 Thln. Wasser, 10 Ammon (0,96 specif. Gewicht) und 1 Salmiak gemischt ist; vergl. analyt. Belege Nr. 61.

Zusammensetzung:

Die bei 100° C. getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia enthält:

$2\,MgO$. .	40 . .	21,05
NH_4O . .	26 . .	13,68
AsO_5 . . .	115 . .	60,53
HO . . .	9 . .	4,74
	190 . .	100,00

d. *Arsensaures Eisenoxyd.* Der weisse, schleimige Niederschlag, welchen man erhält, wenn Eisenchlorid mit dem gewöhnlichen arsensauren Natron gefällt wird, hat die Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3, 3\,HO$,

$3 AsO_5 + 9$ aq. Er löst sich in Ammonflüssigkeit mit gelber Farbe. Ausser dieser Verbindung existiren noch mehrere andere mit grösseren Eisenoxydgehalten; so Fe_2O_3, AsO_5, welches $+ 5$ aq. niederfällt, wenn man Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd fällt (Kotschoubey), so $2 Fe_2O_3, AsO_5$, welches man $+ 12$ aq. erhält, wenn man halb-arsensaures Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und Ammon zufügt, so $16 Fe_2O_3, AsO_5$, welches sich $+ 24$ aq. bildet, wenn die weniger basischen Verbindungen mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden (Berzelius). Die beiden letzten Verbindungen sind nicht in Ammon löslich, die letzte gleicht ganz dem Eisenoxydhydrat. — Bei der Berthier'schen Bestimmungsweise der Arsensäure erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Sie eignen sich, ihrer Unlöslichkeit in Ammon halber, um so besser, je basischer sie sind, auch lassen sie sich in dem Maasse besser auswaschen. — Beim Glühen entweicht, sofern die Hitze sehr allmählich gesteigert wird, nur das Wasser. Setzt man das Salz aber plötzlich einer starken Hitze aus (bevor das anhaftende Ammon entwichen ist), so wird hierdurch ein Theil der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (H. Rose).

e. *Arsenik-molybdänsaures Ammon.* Versetzt man eine Arsensäure enthaltende Flüssigkeit mit viel molybdänsaurem Ammon und so viel Salpetersäure oder Salzsäure, dass sich der erst entstehende Niederschlag von Molybdänsäure wieder löst, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich — wenn Molybdänsäure vorwaltet — ein gelber Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon aus. Derselbe verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich wie die analoge Phosphorsäureverbindung, und ist namentlich ebenso wie diese, bei Gegenwart von überschüssiger, mit Säure in mässigem Ueberschuss versetzter Lösung von molybdänsaurem Ammon, in Wasser, freien Säuren, namentlich Salpetersäure, und Salzen unlöslich. — Seligsohn*) fand darin 87,666 Proc. Molybdänsäure, 6,308 Arsensäure, 4,258 Ammon 1,768 Wasser.

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

Säuren der ersten Gruppe.

§. 93.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 92).
2. Chromsäure.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 481.

Die Chromsäure wird entweder als **Chromoxyd** oder als **chromsaures Bleioxyd** gewogen.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 76.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorid. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraum, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, gibt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO	111,50	68,94
CrO_3	50,24	31,06
	161,74	100,00

3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird am besten als **schwefelsaurer Baryt** bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 71.

4. Phosphorsäure.

Die hauptsächlichsten Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Gewichtsbestimmung überführt, sind **phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaure Magnesia** ($3MgO,PO_5$), **basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Uranoxyd, phosphorsaures Zinnoxyd** und **phosphorsaures Silberoxyd**. Ausserdem müssen wir das Verhalten des **phosphorsauren Quecksilberoxyduls** und des **phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons** kennen lernen.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der Regel nicht rein, sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung ($3\,PbO, PO_5$). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weisses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammon unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 74.

c. *Basisch phosphorsaure Magnesia* ($3\,MgO, PO_5$). Man erhält dieselbe, gemengt mit überschüssiger Magnesia, wenn man eine salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkalis mit Magnesia vermischt, die

Mischung abdampft, den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es genügt für unseren Zweck, hier anzuführen, dass die fragliche Verbindung in Wasser, sowie in den Lösungen von Alkalisalzen so gut wie unlöslich ist (Fr. Schulze*).

d. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.* Fällt man eine Auflösung von Phosphorsäure oder von phosphorsaurem Kalk in Essigsäure vorsichtig mit einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder mit einer Mischung von Eisenalaun und essigsaurem Natron, so dass das Eisensalz nur eben erkennbar vorwaltet, so enthält der Niederschlag constant 1 Aeq. PO_5 auf 1 Aeq. Fe_2O_3 (Räwsky, Wittstein, E. Davy**), waltet dagegen das essigsaure Eisenoxyd mehr vor, so wird der Niederschlag basischer. Wittstein fand für einen bei beträchtlichem Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd erhaltenen die Formel $4\,Fe_2O_3, 3\,PO_5$. Niederschläge, welche bei geringerem Ueberschuss des Fällungsmittels erhalten worden sind, haben eine wechselnde, zwischen den genannten Extremen liegende Zusammensetzung.

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel Fe_2O_3, PO_5 erhielt Rammelsberg (+ 4 aq.) und später Wittstein (+ 8 aq.) durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsauren Natron, während Letzterer bei unzureichender Menge von phosphorsaurem Natron einen mehr gelblichen Niederschlag erhielt, welcher die Formel $3\,(Fe_2O_3, PO_5 + 8\text{ aq.}) + (Fe_2O_3, 3\,HO)$ hatte.

Versetzt man eine viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit wenig Eisenoxydlösung, dann mit essigsaurem Alkali, so erhält man ebenfalls stets einen Niederschlag von der Formel Fe_2O_3, PO_5 + Wasser, somit nach dem Glühen Fe_2O_3, PO_5. Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe Wittstein's durch neue Versuche mit positiver Gewissheit überzeugt***).

Zusammensetzung:

PO_5 . .	71,00 . .	47,02
Fe_2O_3 .	80,00 . .	52,98
	151,00 . .	100,00

Löst man phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und erhitzt, so erhält man basischere Salze, $3\,Fe_2O_3, 2\,PO_5$ (Rammelsberg), $2\,Fe_2O_3, PO_5$ (Wittstein, nach längerem Auswaschen). In der ablaufenden Flüssigkeit war bei Wittstein's Versuch Phosphor-

*) Journ. für prakt. Chem. 63. 440.

**) Philos. Mag. XIX, p. 181. Journ. f. prakt. Chem. 80. 380.

***) Auf diesem Wege hatte ich früher, zusammen mit Will (Annal. der Chem. u. Pharm. 50. 379), einen Niederschlag von der Formel $2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5, + 3\,HO + 10$ aq. erhalten. Es ist mir seither nicht mehr gelungen, einen solchen wieder darzustellen.

säure enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd von weisser Farbe löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd, $15 Fe_2 O_3, PO_5$ (Rammelsberg), nieder. Aehnliche sehr basische Verbindungen erhält man stets (oft mit Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammon oder mit kohlensaurem Baryt fällt. Der durch letzteren erhaltene Niederschlag lässt sich gut abfiltriren und auswaschen, das Filtrat ist vollkommen frei von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure, — der durch Ammon entstandene Niederschlag dagegen ist, namentlich wenn der Ueberschuss des Ammons bedeutend war, schleimig, daher weniger gut auszuwaschen, auch findet man im Filtrat stets geringe Spuren von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure.

e. *Phosphorsaures Uranoxyd.* Versetzt man die heisse wässerige Lösung eines in Wasser oder Essigsäure löslichen phosphorsauren Salzes bei Gegenwart freier Essigsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Enthält die Flüssigkeit ein Ammonsalz in grösserer Menge, so enthält der Niederschlag auch noch Ammon. Dieser Niederschlag bildet sich auch dann, wenn Thonerde oder Eisenoxyd zugegen ist, er ist aber alsdann durch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde mehr oder weniger verunreinigt. Anwesenheit von Kali- oder Natronsalzen dagegen, oder von Salzen der alkalischen Erden, ist auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluss.

Das phosphorsaure Uranoxyd-Ammon, $2 (Ur_2 O_3), NH_4 O, PO_5 + xHO$, ist ein weissgelber, leicht ins Grüne spielender Niederschlag von etwas schleimiger Beschaffenheit. Man wäscht ihn daher am besten durch Aufkochen mit Wasser und Decantiren, wenigstens der Hauptsache nach, aus. Setzt man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt oder kocht auf, so setzt sich alsdann der Niederschlag weit leichter ab, als ohne diesen Zusatz.

In Wasser und Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht, wohl aber in Mineralsäuren; durch einen genügenden Ueberschuss von essigsaurem Ammon fällt derselbe beim Erhitzen wieder vollständig nieder. Beim Glühen erhält man aus dem ammoniakhaltigen, wie aus dem ammoniakfreien Niederschlage phosphorsaures Uranoxyd von der Formel $2 (Ur_2 O_3), PO_5$. Es besitzt eigelbe Farbe. Wirkt Kohle oder ein reducirendes Gas beim Glühen ein, so erscheint es, in Folge partieller Reduction zu phosphorsaurem Uranoxydul, grünlich, geht aber, mit etwas Salpetersäure erwärmt, leicht wieder in gelbes Oxydsalz über. Dieses ist nicht hygro-

skopisch und kann daher auch in einem offenen Platinschälchen geglüht und gewogen werden (A. Arendt und W. Knop*).

Zusammensetzung:

$2\,Ur_2O_3$	285,6	80,09
PO_5	71,0	19,91
	356,6	100,00

Man kann somit bei Analysen, bei welchen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, $^1/_5$ des Niederschlags als Phosphorsäure berechnen**).

f. Das *phosphorsaure Zinnoxyd* erhält man bei der Analyse niemals rein, sondern gemengt mit überschüssigem Metazinnsäurehydrat und, nach dem Glühen, mit Metazinnsäure. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Metazinnsäurehydrat, ist namentlich wie dieses unlöslich in Salpetersäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entsteht phosphorsaures und metazinnsaures Kali.

g. Das *dreibasisch phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammon leicht lösliches, in Ammonsalzen schwierig lösliches Pulver dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

$3\,AgO$	347,91	83,05
PO_5	71,00	16,95
	418,91	100,00

h. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul.* Dieses Salz wird nicht benutzt, um die Phosphorsäure in dieser Form zu wägen; es vermittelt aber die Abscheidung derselben von vielen Basen nach H. Rose's Methode. Es stellt eine weisse krystallinische Masse oder ein solches Pulver dar, ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich, geht beim Rothglühen unter Entwickelung von Quecksilberdämpfen in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, liefert es phosphorsaures Alkali, während Quecksilberdampf, Sauerstoff und Kohlensäure entweichen.

i. *Phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon.* Diese Verbindung dient ebenfalls als höchst wichtige Form, um die Phosphorsäure von anderen

*) Chemisches Centralblatt 1856. 769, 803, und 1857. 177.

**) Bei der obigen Berechnung ist das Aequivalent des Urans nach Ebelmen = 59,4 gesetzt. Nimmt man dasselbe mit Péligot = 60 an, so enthält das geglühte phosphorsaure Uranoxyd 80,22 Ur_2O_3 und 19,78 Phosphorsäure. W. Knop und Arendt fanden in vier Versuchen 20,13, 20,06, 20,04 und 20,04 (in einem 20,77). Man erkennt, dass diese Zahlen besser mit der Berechnung nach dem Ebelmen'schen, als mit der nach dem Péligot'schen Uranäquivalent übereinstimmen.

Körpern zu scheiden. Sie stellt einen hochgelben, sich leicht absetzenden Niederschlag dar, welcher — bei 100° C. getrocknet — nach Seligsohn (im Mittel) besteht aus:

Molybdänsäure	90,744
Phosphorsäure	3,142
Ammoniumoxyd	3,570
Wasser	2,544
	100,000*)

In reinem Zustande löst sie sich in kaltem Wasser wenig (1 : 10000 nach Eggertz), in heissem ist sie löslich. Aetzende, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammon lösen sie schon in der Kälte leicht, schwefelsaures Ammon wenig, salpetersaures Ammon sehr wenig, salpetersaures Kali und Chlorkalium wenig. In schwefelsaurem Kali und Natron, Chlornatrium und Chlormagnesium, Schwefelsäure (concentrirter wie verdünnter), Salzsäure (starker wie verdünnter), Salpetersäure (starker wie verdünnter) ist sie löslich. Wasser, welches 1 Volumprocent gewöhnliche Salpetersäure enthält, löst im Verhältniss 6600 : 1 (Eggertz). Die lösende Wirkung der genannten Körper wird durch Erhitzen nicht aufgehoben. — Das Verhalten gegen saure Flüssigkeiten ändert sich total bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon, so dass sie dann in Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung in Säuren geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon verhindert wird (J. Craw, Chem. Gaz. 1852. 216. — Pharm. Centralbl. 1852. S. 670). — Weinsäure und ähnliche organische Substanzen verhindern die Fällung des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons ganz und gar (Eggertz). Bei Anwesenheit eines Jodmetalles entsteht in Folge der reducirenden Einwirkung des Jodwasserstoffes auf die Molybdänsäure statt des gelben Niederschlages ein grüner oder auch gar keiner und es bildet sich eine grüne Flüssigkeit (J. W. Bill**). Gleiche Wirkung haben natürlich auch andere die Molybdänsäure reducirende Substanzen.

5. Borsäure.

Die Form, in welche man die Borsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, am besten überführt, ist das *Borfluorkalium*. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung eines borsauren Alkalis, am besten des

*) Dass der Niederschlag, unter scheinbar denselben Umständen dargestellt, nicht vollkommen gleich zusammengesetzt ist, geht aus den abweichenden Resultaten verschiedener Analytiker hervor. Sonnenschein (Journ. für prakt. Chem. 53. 342) fand in dem bei 120° C. getrockneten Niederschlag 2,93 bis 3,12 Proc. PO_5, — Lipowitz (Pogg. Annal. 109. 135) in dem bei 20 bis 30° C. getrockneten Niederschlag 3,607 Proc. PO_5, — Eggertz (Journ. f. prakt. Chem. 79. 496) 3,7 bis 3,8.

**) Sillim. Journ. July. 1858. — Journ. f. prakt. Chem. 76. 191.

Kalisalzes, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in einer Silber- oder Platinschale versetzt und zur Trockne verdampft. Der in der Kälte entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich dann beim Abdampfen in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die Verbindung hat die Formel KFl, BFl_3. Sie löst sich in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, nicht aber in starkem Weingeist, auch nicht in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Das Salz kann bei 100° C. ohne Veränderung getrocknet werden (Aug. Stromeyer*).

Zusammensetzung:

K . . .	39,11 . .	31,01
B . . .	11,00 . .	8,72
Fl_4 . .	76,00 . .	60,27
	126,11 . .	100,00

6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure Kalk*. Zum Behufe der Bestimmung führt man diesen meist in kohlensauren Kalk über. — Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen siehe §. 73.

7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, meist als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammon digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er nicht völlig unlöslich, wässerige Alkalien zersetzen ihn nicht. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr starker Glühhitze schmilzt es, bei heftigem Glühen an feuchter Luft wird es langsam und partiell in Kalk und Fluorwasserstoff zerlegt. Beim Glühen mit Salmiak nimmt das Gewicht des Fluorcalciums beständig ab, aber die Zersetzung ist unvollständig.

Zusammensetzung:

Ca . . .	20 . .	51,28
Fl . . .	19 . .	48,72
	39 . .	100,00

8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie — was selten der Fall ist — direct

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

bestimmt wird, gewöhnlich als kohlensaurer Kalk gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 73.

9. Kieselsäure.

Wird Kieselsäure durch irgend einen Zersetzungsact auf nassem Wege abgeschieden, so ist sie immer hydratisch. Die hydratische Kieselsäure ist meist gallertartig, zuweilen aber auch pulverig. Die Wassermenge in den Kieselsäurehydraten ist verschieden, je nach den Umständen, unter denen sie entstehen; wenigstens scheinen mir nur so die grossen Differenzen erklärlich, welche von verschiedenen Chemikern bei Analyse auf gleiche Art getrockneter Kieselsäurehydrate erhalten worden sind*).

Die gallertartige hydratische Kieselsäure ist nie ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Während aber der Löslichkeitsgrad relativ hoch ist, wenn das in Ausscheidung begriffene Hydrat gleich anfangs mit grösseren Flüssigkeitsmengen zusammentrifft, ist er dagegen ziemlich gering, wenn ausgeschiedenes, ausgewaschenes gallertartiges Hydrat mit Lösungsmitteln behandelt wird; so erfordert 1 Thl. Kieselsäure in dem hydratischen Zustande, in welchem man sie erhält, wenn man Fluorkieselgas in Wasser leitet und den Niederschlag vollkommen auswäscht, 7700 Thle. Wasser, 11000 Thle. kalte und 5500 Thle. kochende Salzsäure von 1,115 specif. Gewicht (J. Fuchs a. a. O.). — Bei 100° C. getrocknetes Kieselsäurehydrat stellt ein lockeres, weisses Pulver dar, es löst sich weder in Wasser noch in Säuren (Flusssäure ausgenommen), wohl aber in den Lösungen der reinen und kohlensauren fixen Alkalien, namentlich in der Hitze. In diesem Zustande erhält man auch die Kieselsäure, wenn man ihre Lösung in Wasser oder Salzsäure verdampft und den Rückstand bei 100° C. trocknet.

Beim Glühen gehen alle Kieselsäurehydrate in wasserfreie Kieselsäure über. Beim Entweichen der Dämpfe wirbeln von dem höchst feinen Pulver leicht Theilchen auf. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man das im Tiegel befindliche Hydrat mit Wasser befeuchtet, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann zunächst schwacher und erst allmählich starker Hitze aussetzt.

Die durch Glühen des Hydrats erhaltene Kieselsäure erscheint in der amorphen Modification, vom specif. Gewicht 2,2 bis 2,3. Sie stellt ein weisses, in Wasser, wie auch in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlösliches, in den Lösungen der reinen oder kohlensauren fixen Alkalien, namentlich in der

*) Doveri (Annal. de Chem. et de Phys. 21. 40. — Annal. d. Chem. u. Pharm. 64. 256) fand in dem an der Luft getrockneten Hydrat 16,9 bis 17,8 Proc. Wasser, — J. Fuchs (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 119 bis 123) 9,1 bis 9,6, — G. Lippert (Anal. Belege Nro. 62) 9,28 bis 9,95. — Doveri fand in dem bei 100° C. getrockneten Hydrat 8,3 bis 9,4, — J. Fuchs 6,63 bis 6,96, — G. Lippert 4,97 bis 5,52. — In dem durch Digestion des Stilbits mit concentrirter Salzsäure ausgeschiedenen, bei 150° C. getrockneten Hydrat fand H. Rose (Pogg. Annal. 108. 1. — Journ. f. prakt. Chem. 81. 227) 4,85 Proc. Wasser.

Hitze, lösliches Pulver dar. Fluorwasserstoffsäure löst die amorphe Kieselsäure leicht, die Lösung hinterlässt, wenn die Kieselsäure rein war, in Platin verdampft, keinen Rückstand; mit Fluorammonium im Platintiegel erhitzt, verflüchtigt sie sich leicht. — An der Luft nimmt die geglühte amorphe Kieselsäure begierig Wasser auf und hält es bei 100 bis 150° C. noch fest zurück (H. Rose). In den stärksten Hitzgraden schmilzt die Kieselsäure. Die entstehende Masse ist glasig und amorph. Amorphe Kieselsäure mit Salmiak geglüht, verliert anfangs an Gewicht, später, wenn sie durch das Glühen dichter geworden, nicht mehr.

Von der amorphen Kieselsäure zu unterscheiden ist die krystallisirte oder krystallinische Kieselsäure, wie sie uns im Bergkrystall, Quarz, Sand etc. entgegentritt. Sie hat ein specif. Gew. von 2,6 (Schaffgotsch) und wird viel schwieriger, auch in weit geringerer Menge von Kalilauge oder der Lösung kohlensaurer fixer Alkalien gelöst, auch von Flusssäure oder Fluorammonium langsamer angegriffen.

Pflanzenfarben werden weder durch Kieselsäure noch durch ihre Hydrate verändert.

Zusammensetzung:

Si	14,00	46,67
O_2	16,00	53,33
	30,00	100,00

Säuren der zweiten Gruppe.

§. 94.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe bei Gewichtsanalysen fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man bei Gewichtsanalysen immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weissen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammon ziemlich, in den Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und von Cyankalium leicht löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, sowie von den entsprechenden Brommetallen lösen Bromsilber in sehr merklicher Menge, während es in den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze ganz unlöslich ist. In den Lösungen salpetersaurer Alkalien löst sich das Bromsilber nur in Spuren. Beim Digeriren mit überschüssiger Jodkaliumlösung geht es vollständig in Jodsilber über (Field). Beim Glühen im Chlorstrom geht das Bromsilber in Chlorsilber, beim Glühen im Wasserstoffstrom

in metallisches Silber über. — Am Lichte wird es allmählich grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag	107,97	57,44
Br	80,00	42,56
	187,97	100,00

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammon ganz schwer löslichen Niederschlag dar. Nach Wallace und Lamont*) löst sich 1 Thl. in 2493 Thln. ganz starken wässerigen Ammons (specif. Gew. 0,89), nach Martini löst sich 1 Thl. in 2510 Thln. von 0,96 specif. Gew. Von concentrirter Jodkaliumlösung wird es reichlich, von stark verdünnter gar nicht aufgenommen, in unterschwefligsaurer Natronlösung, sowie in Cyankaliumlösung löst es sich leicht, in den Lösungen salpetersaurer Alkalien nur in Spuren. Heisse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Bei Einwirkung überschüssigen Chlorgases in der Hitze geht das Jodsilber vollständig in Chlorsilber, beim Glühen in Wasserstoffgas in Silber über. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag	107,97	45,95
J	127,00	54,05
	234,97	100,00

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalles mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum

*) Chem. Gaz. 1859. 137. — Jahresbericht von Kopp und Will. 1859. 670.

oder bei höherer Temperatur (70 bis 80° C.) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° C. getrocknet, verliert er eine Spur, bei 300 bis 400° C. alles Jod. Mit heissem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd . .	53,00 . .	29,44
J . . .	127,00 . .	70,56
	180,00 . .	100,00

4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure führt man, sofern man sie gewichtsanalytisch und direct bestimmt, stets in Cyansilber über. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Gewichtsanalyse überführt, sind das Arsensulfür, das Schwefelsilber, Schwefelkupfer oder der schwefelsaure Baryt. Die Eigenschaften der ersteren finden sich §. 82, 85, 92, die des letzteren §. 71.

Säuren der dritten Gruppe.

§. 95.

1. Salpetersäure und 2. Chlorsäure.

Beide Säuren werden niemlas direct, das heisst in Verbindungen, in denen sie enthalten sind, sondern immer indirect, häufig maassanalytisch, bestimmt.

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper*).

§. 96.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits ins Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkte der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmässig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem anderen, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend, handeln wir denn im ge-

*) Die Ueberschrift dieses Abschnittes könnte möglichenfalls zu der Meinung Veranlassung geben, es seien in demselben die Maassmethoden nicht enthalten. Es ist dies jedoch der Fall; denn auch das Ziel dieser Methoden ist ja die Ermittelung des Gewichts der Körper. Worin sie sich unterscheiden, ist nur die Methode, nach welcher sie dies Ziel erreichen.

genwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung im freien Zustande oder in Verbindungen verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kenntnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan haben, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln und die Elemente, welche mit Wasserstoff Säuren bilden, bei den entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmässigsten in Lösung gebracht wird, seine Auflösung, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt oder nach denen überhaupt — etwa mit Hülfe einer Maassmethode — seine Quantität ermittelt wird, seine Bestimmung. Bei der letzteren haben wir einmal die praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Ungenauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letzteren Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grosse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte und Messgefässe nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Grössen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden, betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen, dass bei Maassanalysen die

Endreaction in der Regel erst durch einen kleinen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit eintritt, der sich je nach Verdünnung, Temperatur u. s. w. nicht immer ganz gleich bleibt etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Ungenauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens, unvorsichtigen Titrirens etc. sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von Fehlerquellen frei ist, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe gibt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit grössere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Strontianbestimmungen mittelst Schwefelsäure leicht statt 100,0 Theilen Strontian nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich soeben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wie viel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein- für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt, beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt; denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass *eine* mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet es sich am Anfange, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem anderen Orte nicht vollständig auswäscht und dergleichen, so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt. — Als Regel kann man feststellen, dass eine Analyse bessere Arbeit beurkundet, wenn sie einen kleinen Verlust zeigt, als wenn sie einen Ueberschuss ergibt.

Als ein bei Gewichtsanalysen allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient end-

lich noch aufs Nachdrücklichste empfohlen zu werden, dass man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaften (Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Ich lasse aus diesem Grunde alle Körper, welche im Laufe einer Analyse gewogen worden sind, zwischen Uhrgläsern aufheben, bis die ganze Arbeit fertig ist. Es bleibt so die Möglichkeit, jeden Körper nochmals auf eine Verunreinigung zu prüfen, auf deren mögliches Vorhandensein man manchmal erst später aufmerksam wird. — Da die Eigenschaften der zur Wägung kommenden Körper im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich im vierten Abschnitte damit, auf die bezüglichen Paragraphen des dritten zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitte unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrungsweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

§. 97.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden häufig am zweckmässigsten durch andauerndes gelindes Glühen in bedeckten Tiegeln in kohlensaures Kali übergeführt. Erhitzt man zum Schmelzen, so wirkt die Kohle auf das kohlensaure Kali; es entweicht Kohlenoxyd und das kohlensaure Kali enthält Aetzkali. Beim Verkohlen findet ein geringer, beim Erhitzen zum Schmelzen (was daher zu vermeiden) ein weiterer Kaliverlust Statt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird nach §. 68 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien oder kohlensauren Kalis vergleiche §. 219 und 220.

Man verwandelt zweckmässig in

1. Schwefelsaures Kali: Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc.
2. Salpetersaures Kali: Kaustisches Kali und Verbindungen des Kalis mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlensaures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).
3. Chlorkalium: Im Allgemeinen kaustisches Kali und Kalisalze mit schwachen, flüchtigen Säuren, namentlich auch solchen, welche durch Salpetersäure zerlegt werden, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besonderen schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.
4. Kaliumplatinchlorid: Kalisalze mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Säuren, z. B. phosphorsaures, borsaures Kali.

Im borsauren Kali lässt sich das Kali auch als schwefelsaures Kali bestimmen (§. 136), im phosphorsauren Kali als Chlorkalium (§. 135).

Als Kaliumplatinchlorid kann man, ausser in den angeführten, das Kali überhaupt in allen Salzen bestimmen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind. Diese Bestimmungsform des Kalis ist ferner deswegen besonders wichtig, weil es die ist, in welcher es vom Natron etc. geschieden wird.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässeriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand in einem Platintiegel oder einer Platinschale, und wägt ihn (§. 42). Vor dem Glühen muss der Salzrückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmählich zu steigern, der Tiegel oder die Schale muss wohl bedeckt sein, andernfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt-schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure zunächst durch Glühen (am besten durch die schief von oben auf den Schalendeckel geleitete Gasflamme), zuletzt mit kohlensaurem Ammon hinwegzuschaffen (siehe §. 68).

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendaselbst. Man beachte namentlich, dass sich derselbe klar lösen und dass die Lösung neutral reagiren muss. — Sollten Spuren von Platin zurückbleiben, so sind diese, sofern man die Schale nachher leer zu wägen beabsichtigt, zu bestimmen und von dem Gewichte des Schaleninhaltes abzuziehen. Hätte man

dagegen die Schale anfangs leer gewogen, so dürfte dieser Abzug nicht stattfinden. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliesst aber keine Fehlerquellen ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässerige Lösung mit einer Quantität reiner Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht, und das noch vorhandene saure schwefelsaure Kali durch Behandeln mit kohlensaurem Ammon in neutrales verwandelt (§. 68). Da das Austreiben grösserer Mengen von Schwefelsäurehydrat sehr unangenehm ist, so vermeide man einen bedeutenden Ueberschuss. Sollte man zu wenig genommen haben, so merkt man dies leicht daran, dass zuletzt keine Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen. Man befeuchtet alsdann den Rückstand aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. — Kleinere Mengen von Chlorkalium etc. kann man im trocknen Zustande im Platintiegel selbst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, vorausgesetzt, dass der Tiegel geräumig ist. — Bei Brom- und Jodkalium sind Platingefässe zu vermeiden.

2. *Bestimmung als salpetersaures Kali.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind genau. — Bei dem Ueberführen des kohlensauren Kalis in salpetersaures ist §. 38 zu berücksichtigen.

3. *Bestimmung als Chlorkalium.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln oder Schalen und nicht zu stark (nur bis zur dunklen Rothglühhitze) erhitzt werden, sonst erleidet man leicht durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate. — Anstatt das Chlorkalium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln. Diese Methode bietet bei einer einzelnen Bestimmung keine Vortheile, gewährt aber bei einer Reihe von Versuchen Zeitersparniss.

Will man bei Bestimmung des Kalis im kohlensauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen, geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlensaure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim

Abdampfen und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlensaure Ammon und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen.

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlorkalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zugegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt eine concentrirte, möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Weingeist von etwa 80 Proc., lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süsst mit Weingeist aus, trocknet bei 100° C. und wägt (§. 50).

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure, zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässerige Lösung, fügt alsdann etwas Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu, versetzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α.* angegeben. —

Eigenschaften des Niederschlages §. 68. Die Methode erfordert genaues Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert befriedigende Resultate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Kaliumplatinchlorid auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Bei genauen Analysen verdampft man die alkoholischen Waschwasser unter Zusatz von etwas reinem Chlornatrium und bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur fast zur Trockne und übergiesst den Rückstand wiederum mit Weingeist. Man erhält so noch etwas weniges Kaliumplatinchlorid, welches man entweder zu dem Hauptniederschlage bringt oder auf einem besonderen Filterchen sammelt und nach der sogleich anzugebenden Methode als Platin bestimmt. — Der Zusatz von etwas Chlornatrium zum Platinchlorid hat den Zweck, der Zersetzung vorzubeugen, welcher das reine Platinchlorid leichter unterliegt als das Natriumplatinchlorid enthaltende, wenn es in alkoholischer Lösung verdampft wird. — Man vermeide die Einwirkung der oft ammoniakhaltigen Atmosphäre des Laboratoriums, damit sich nicht Platinsalmiak bildet, welcher das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen würde.

Da das Sammeln eines Niederschlages auf einem gewogenen Filter zeitraubend und bei geringen Quantitäten auch ungenau ist, so sammelt man kleine Mengen Kaliumplatinchlorid (bis etwa 0,03 Grm.) besser auf einem ganz kleinen, nicht gewogenen Filter, trocknet, bringt den in das

Filter eingewickelten Niederschlag in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel, lässt das Filter langsam verkohlen, nimmt alsdann den Deckel weg, verbrennt die Filterkohle und lässt den Tiegel erkalten. Man legt jetzt eine ganz kleine Quantität reine Oxalsäure in denselben, bedeckt und erhitzt anfangs gelinde, zuletzt stark. Durch den Zusatz der Oxalsäure wird die vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids, welche durch blosses Glühen nicht gut zu erreichen ist, sehr erleichtert. Man übergiesst den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Wasser, wäscht das Platin aus, bis das letzte Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht und wägt das Platin. In der Regel kann dieses Auswaschen durch blosses Decantiren bewirkt werden. — Man sieht leicht ein, dass 1 Aeq. Platin einem Aequivalent Kalium entspricht.

§. 98.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 97) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 69 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien und kohlensauren Natrons vergl. §. 219 u. 220.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron, 3. Chlornatrium:

 Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.

4. Kohlensaures Natron:

 Kaustisches Natron, doppelt-kohlensaures Natron, Natronsalze mit organischen Säuren, auch salpetersaures Natron und Chlornatrium.

Im borsauren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 136).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium, salpetersaures oder kohlensaures Natron (s. §. 135).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt sie (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz.

Letztere Methode ist vorzuziehen. Man beachte dabei, dass, wenn Kohle auf schmelzendes kohlensaures Natron wirkt, Kohlenoxyd entweicht und Aetznatron in nicht unerheblicher Menge entsteht.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässeriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand in einem bedeckten Platingefäss (§. 42). Man hat nicht, wie bei dem schwefelsauren Kali, durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem entfernt. In Betreff der Ueberführung von Chlornatrium etc. in schwefelsaures Salz gilt das beim Kali Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kalis (§. 97) Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kalis als Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlensaures Natron.*

Hat man es allein in wässeriger Lösung, so dampft man ab, glüht mässig und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 69.

Will man kaustisches Natron als kohlensaures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässerige Lösung mit überschüssigem kohlensauren Ammon, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt-kohlensaures Natron führt man in einfach-kohlensaures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt-kohlensaure Natron in Lösung, so verdampft man dieselbe in einer geräumigen Silber- oder Platinschale zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlensaures wägen zu können, glüht man dieselben in einem anfangs bedeckten, später offenen Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmählich zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, stellt man den Tiegel schief, legt den Deckel daran (siehe oben §. 52, Fig. 60), und gibt eine schwache Rothglühhitze, bis die Kohle möglichst verbrannt ist. Alsdann erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle

ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und glüht den Rückstand. Der Zusatz des kohlensauren Ammons hat den Zweck, etwa gebildetes Aetznatron in kohlensaures Natron überzuführen. Die Methode liefert zwar bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate, doch ist ein kleiner Natronverlust beim Verkohlen nicht zu vermeiden.

Soll salpetersaures Natron oder Chlornatrium in kohlensaures Salz übergeführt werden, so kann dies einfach dadurch geschehen, dass man die wässerige Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von vollkommen reiner Oxalsäure unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers wiederholt zur Trockne verdampft. Hierbei entweicht alle Salpetersäure, theils zersetzt, theils unzersetzt, ebenso alle Chlorwasserstoffsäure. Glüht man jetzt den Rückstand, bis die überschüssige Oxalsäure entfernt ist, so bleibt kohlensaures Natron.

§. 99.

3. Ammoniumoxyd (Ammon).

a. Auflösung.

Das Ammon, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommenden Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden nothwendig, die Ammonsalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammon wird nach §. 70 entweder als *Chlorammonium* oder als *Ammoniumplatinchlorid* gewogen. In diese Formen kann man es entweder direct oder indirect (das heisst: nachdem man es als Ammoniak ausgetrieben und wieder an eine Säure gebunden hat) überführen. — Häufig wird das Ammon auch mittelst Maassanalyse, selten aus dem Volumen des Stickgases bestimmt.

1. In Chlorammonium lässt sich direct überführen das Ammoniakgas und seine wässerige Lösung, sowie die Ammonsalze, welche schwache flüchtige Säuren enthalten (kohlensaures Ammon, Schwefelammonium etc.)

2. In Ammoniumplatinchlorid lassen sich direct alle diejenigen Salze überführen, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B. schwefelsaures, phosphorsaures Ammon etc.

3. Die Austreibung des Ammoniaks aus den Ammonverbindungen und die darauf sich gründenden Bestimmungen sind bei allen Ammonsalzen zulässig, ebenso die Ermittelung des Ammons aus dem Volumen des Stickstoffs.

Da die Austreibung des Ammoniaks auf trocknem Wege (durch Glühen mit Natronkalk), sowie die Bestimmung desselben aus dem Volumen des Stickgases genau in derselben Weise ausgeführt wird, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so verweise ich in Betreff dieser Methoden auf den Abschnitt über organische Elementaranalyse und führe hier nur die Methoden an, welche sich auf Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege gründen. — In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung des freien Ammoniaks verweise ich auf §. 219 und 220.

1. *Bestimmung als Chlorammonium.*

Hat man Chlorammonium in wässeriger Lösung, so verdampft man im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt (§. 42). Die Methode gibt genau Resultate. Der Verlust durch Verdampfen von Salmiak ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (Nr. 15) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuches. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammon dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht. Hat man mit kohlensaurem Ammon zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl, wie auch das Erwärmen bis zur Austreibung des kohlensauren Gases in einem schief stehenden Kolben vor. Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft. Anstatt das Chlorammonium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln (vergl. Chlorkalium §. 97. 3).

2. *Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.*

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid (§. 97. 4.) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach α, bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach β.

Die Methode gibt genaue Resultate. Zur Controle kann man das Filter mit dem Platinsalmiak glühen und das Ammon noch einmal aus dem zurückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Das Glühen muss in einem bedeckten Tiegel und bei sehr allmählich gesteigerter Hitze geschehen. Am besten ist es, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählich gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung

aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak. — Sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid sammelt man auf einem nicht gewogenen Filter und führt sie nach dem Trocknen durch Glühen ohne Weiteres in Platin über *).

3. *Bestimmung durch Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege.*

Diese Methode, welche bei allen Ammonsalzen angewendet werden kann, lässt sich auf zweierlei Weise ausführen.

a. Austreibung durch Destillation mit Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch, anwendbar in allen Fällen, in welchen nicht neben den Ammonsalzen stickstoffhaltige organische Materien vorhanden sind, aus denen beim Kochen mit Kalilauge etc. Ammoniak entwickelt werden kann.

Man wägt die auf Ammongehalt zu prüfende Substanz in einem kleinen, 3 Centimeter langen, 1 Centimeter weiten Glasröhrchen ab und bringt sie sammt diesem in einen Kolben, in welchem sich eine geeignete Menge mässig concentrirte Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch befindet, die, um jede Spur von Ammon zu entfernen, längere Zeit gekocht worden, dann aber wieder vollständig erkaltet ist, stellt den Kolben schief auf ein Drahtnetz und verbindet ihn ungesäumt mittelst einer stumpfwinklig gebogenen Glasröhre mit dem Glasrohr eines kleinen Kühlapparates. Das untere Ende dieses Rohrs führt man in eine nicht zu kleine, fest angepasste tubulirte Vorlage, aus deren Tubulus ein Schenkelrohr in ein Uförmiges Rohr führt.

Soll das ausgetriebene Ammoniak maassanalytisch bestimmt werden, so bringt man eine abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Salzsäure (§. 215) grösserentheils in die Vorlage, kleinerentheils in das Uförmige Rohr, giesst in letzteres noch etwas Wasser und färbt die vorgeschlagenen Flüssigkeiten mit 1 oder 2 Cubikcentimeter Lackmustinctur roth. Das Kühlrohr tauche nicht in die Flüssigkeit der Vorlage; die im Uförmigen Rohre enthaltene Flüssigkeit muss den unteren Theil des Rohrs vollkommen erfüllen, darf aber nur wenig in die aufsteigenden Schenkel reichen, da sonst beim Durchstreichen von Luftblasen leicht etwas von der Flüssigkeit herausgetrieben wird. — Die Quantität der vorgeschlagenen Säure muss mehr als hinreichend sein, alles entwickelte Ammoniak zu binden.

Nachdem der Apparat vorgerichtet ist und alle Theile gut schliessen, erhitzt man den Kochkolben bis zum gelinden Sieden seines Inhaltes, und

*) Bei directen Versuchen, aus reinem und vollständig wasserfreiem Platinsalmiak das Platin durch vorsichtiges Glühen zu gewinnen, erhielt einer meiner Schüler, Herr Lucius, 44,1 bis 44,30 Proc. statt 44,30.

erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfliessenden Tropfen schon längere Zeit aufgehört haben, die vorgeschlagene Flüssigkeit an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen. Nachdem man den Stopfen des Kochkolbens gelüftet, lässt man eine halbe Stunde stehen, giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, spült wiederholt mit kleinen Mengen Wasser nach, bestimmt schliesslich die Quantität der noch freien Säure durch titrirte Natronlauge, erfährt so die durch Ammoniak gebundene Säure und berechnet hieraus die Menge des letzteren (§. 220). Resultate genau.

Soll das ausgetriebene Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden, so schlägt man eine beliebige, aber überschüssige Menge Salzsäure vor und bestimmt den entstandenen Salmiak entweder durch blosses Abdampfen nach 1., besser aber als Ammoniumplatinchlorid nach 2.

b. Austreibung durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme, nach Schlösing. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässerige Lösung, in einem flachen Gefässe und bei geringer Flüssigkeitshöhe an der Luft stehend, ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit gänzlich verdunsten lässt, und kommt in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Anwesenheit durch kochende Alkalien zersetzbarer organischer stickstoffhaltiger Substanzen den Gebrauch der in 3. a. angegebenen Methode unmöglich macht, also z. B. bei der Bestimmung des Ammons in Harn, Düngern etc.

Man bringt die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit, deren Volumen nicht über 35 Cubikcentimeter betragen soll, in ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern und einen Durchmesser von 10 bis 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, dessen Höhlung mit Quecksilber gefüllt ist. Man biegt nun aus einem massiven Glasstab einen Dreifuss, stellt denselben in das die Ammonsalzlösung enthaltende Gefäss, setzt auf ihn eine Untertasse oder flache Schale, welche 10 Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure oder Schwefelsäure (§. 215) enthält, stürzt über die ganze Vorrichtung ein Becherglas, hebt es auf der einen Seite so weit nöthig, lässt aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinlängliche Menge Kalkmilch zu der Ammonsalzlösung strömen, drückt dann das Becherglas rasch nieder und beschwert es durch eine Steinplatte. Man lässt nun 48 Stunden stehen, hebt dann die Glocke auf und bringt ein feuchtes rothes Lackmuspapier in dieselbe. Bleibt dasselbe roth, so ist die Austreibung des Ammoniaks beendigt, anderenfalls müsste man die Glocke nochmals aufsetzen. Statt Becherglas und Quecksilberteller kann man recht gut auch eine abgeschliffene, am Rande gefettete Glocke nehmen, welche luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufgesetzt wird. Am meisten empfiehlt sich eine Glocke, welche oben einen mit einem gut schliessenden Glasstopfen versehenen Tubulus hat, weil man durch diesen, zur Prüfung, ob die Bindung des Ammoniaks beendigt ist, ein Stückchen rothes Lackmuspapier mit-

telst eines Fadens leicht einführen kann, ohne die Glocke aufheben zu müssen.

Nach Schlösing sind 48 Stunden immer hinreichend, um 0,1 bis 1,0 Grm. Ammoniak aus 25 bis 30 Cubikcentimeter Lösung auszutreiben. Ich kann dies jedoch nur für kleinere Mengen bis 0,3 zugeben, grössere erfordern öfters längere Zeit, weshalb ich es immer vorziehe, mit Substanzmengen zu arbeiten, welche nicht mehr als höchstens 0,3 Grm. Ammoniak enthalten.

Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und gebunden ist, ermittelt man mit titrirter Natronlauge die Menge der noch freien Säure und so auch die des Ammoniaks (§. 220).

§. 100.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion.

Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches ($Li\,O,\,S\,O_3$) gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses Glühen entfernt werden. — Auch das in Wasser schwer lösliche und beim Glühen unzersetzt schmelzende kohlensaure Lithion ist gut wägbar, während das an der Luft zerfliessliche und beim Glühen an feuchter Luft in Chlorwasserstoffsäure und Lithion übergehende Chlorlithium sich zur Gewichtsbestimmung des Lithions nicht eignet.

Bei Gegenwart anderer Alkalien führt man das Lithion zum Behufe seiner Gewichtsbestimmung am besten in basisch phosphorsaures Lithion ($3\,Li\,O,\,P\,O_5$) über. Zu dem Ende dampft man die Lösung mit einer genügenden Menge von phosphorsaurem Natron (welches ganz frei sein muss von phosphorsauren alkalischen Erden) und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne ein, übergiesst mit Wasser in hinreichender Menge, um die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen zu lösen, fügt ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zu, digerirt in gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammonflüssigkeit aus. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt. Erhält man hierdurch nochmals etwas phosphorsaures Lithion, so ist es der Hauptmenge zuzurechnen. Durchschnittlich erhält man statt 100 Thln. Lithion 99,61 Theile.

Ist die Menge des Lithions relativ sehr gering, so entfernt man zuerst durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze (Chlor-, Brom-, Jodmetalle oder salpetersaure, nicht aber schwefelsaure Salze) den grösseren Theil der Kali- oder Natronverbindungen, auf dass man bei der Trennung des phosphorsauren Lithions von

den löslichen Salzen nicht zu viel Wasser anwenden muss und hierdurch Verlust an Lithion erleidet (W. Mayer*).

Das basisch phosphorsaure Lithion hat, wenn es sich ausscheidet, die Formel $3\,LiO, PO_5 + aq.$ Es löst sich in 2539 Theilen reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, verliert bei 100° C. sein Wasser vollständig, backt, wenn es rein ist, bei mässigem Rothglühen nicht zusammen. (Mayer a. a. O.).

Die gegen die Mayer'sche Methode der Lithionbestimmung von Rammelsberg**) gemachten Einwürfe fand ich unbegründet. — Nach meinen Erfahrungen muss man die Filtrate und Waschwasser nicht bloss das erste Mal, sondern wenigstens noch ein zweites Mal, überhaupt so lange wieder in einer Platinschale abdampfen, bis sich der Rückstand in der verdünnten Ammonflüssigkeit klar löst. Das phosphorsaure Lithion kann bei 100° C. getrocknet oder nach §. 53 geglüht werden, bevor man es wägt. Im letzteren Falle trage man Sorge, das Filter von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert. Ich erhielt so (Anal. Belege Nr. 63) statt 100 Thln. kohlensauren Lithions beim Trocknen 99,84, 99,89 und 100,41, — beim Glühen 99,66 und 100,05. — Das erhaltene phosphorsaure Lithion war frei von Natron.

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 101.

1. Baryt.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt sowie mehrere Barytsalze sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit fast alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt etc. (s. §. 132).

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 71 entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlen-*

*) Annal. der Chem. und Pharm. 98. 193. In dieser Abhandlung hat Mayer auch nachgewiesen, dass ein phosphorsaures Natron-Lithion von bestimmter Zusammensetzung (Berzelius) oder wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg) nicht existirt.

**) Pogg. Annal. 102. 443.

saurer Baryt, selten (nur bei Trennung vom Strontian) als *Kieselfluorbaryum* bestimmt. Hat man denselben im reinen Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:
 a. *Durch Fällung*: Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nichtflüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.
2. Kohlensauren Baryt:
 α. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.
 β. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei Weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlensauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will. — Enthält eine Flüssigkeit oder trockene Substanz Körper, welche die Ausfällung des Baryts als schwefelsaures oder kohlensaures Salz verhindern (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure, s. §. 71. a. und b.), so sind solche auf passende Art zu beseitigen, bevor man zur Fällung schreitet.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. Durch Fällung.

Man erhitzt die mässig verdünnte Barytlösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf (und daher nöthigenfalls erst durch Abdampfen oder Zusatz von kohlensaurem Natron davon zu befreien ist) in einer Platin- oder Porzellanschale, auch wohl in einem Glasgefässe, zum beginnenden Sieden, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält einige Zeit in einer dem Siedepunkte sehr nahen Temperatur, lässt ein paar Minuten absitzen, giesst die überstehende fast klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, kocht den Niederschlag drei bis vier Mal mit Wasser aus, bringt ihn endlich auch aufs Filter und wäscht noch so lange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt. Alsdann trocknet man den Niederschlag und verfährt damit nach der §. 53 angegebenen Methode. — Verfährt man in Betreff des Auswaschens nach dieser Weise,

so ist der Niederschlag vollkommen rein und gibt auch an kochende Essigsäure keine und an kochende Salpetersäure keine irgend wägbare Spur von Chlorbaryum mehr ab*), wenn die Lösung Chlorbaryum enthalten hatte.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von in sehr geringem Ueberschusse zugesetzter reiner Schwefelsäure im Wasserbade ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht den Rückstand.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 71. — Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, mässig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammon, fügt kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammon zugesetzt hat, trocknet und glüht (§. 53). Eigenschaften des Niederschlages §. 71. Diese Methode gibt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist. Der directe Versuch Nro. 64 ergab 99,79 statt 100,00. — Enthält die Lösung Ammonsalze in grösserer Menge, so ist der Verlust weit erheblicher, da solche die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträchtlich steigern.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt nun den Tiegel schief, legt den Deckel daran, glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch Nro. 65 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden. Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Be-

*) Ich erwähne dies im Hinblick auf die Angabe Siegle's (Journ. für prakt. Chem. 69. 142), nach welcher man aus dem mit Wasser vollständig ausgewaschenen, bei Schwefelsäureüberschuss entstandenen schwefelsauren Baryt durch Essigsäure und Salpetersäure noch geringe Mengen von Chlorbaryum ausziehen kann.

feuchten mit kohlensaurem Ammon, so hat man einen weiteren Verlust, weil durch das Glühen des kohlensauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 102.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt genau das beim Baryt §. 101 Angeführte.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 72 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlensaures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:
 a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontianverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

2. Kohlensauren Strontian:
 α. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen.
 β. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung gibt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl frei gelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen. — Wie bei der Bestimmung des Baryts, so hat man auch bei der des Strontians zu beachten, ob nicht Körper zugegen sind, welche die Ausfällung hindern würden (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure etc.), und nöthigenfalls diese zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder

Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt zwölf Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässeriger Lösung dagegen erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 66 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 67, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, wie bei Baryt (§. 101. 1. b.) angegeben.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Strontian.*

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlensaurer Baryt (§. 101. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Niederschlages §. 72. — Diese Methode gibt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefelsäure in wässeriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 68 ergab 99,82 anstatt 100,00. —

Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. Kalk.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim Baryt (§. 101.) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Kleine Kalkmengen führt man zuweilen anstatt in kohlensauren in kaustischen Kalk über. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:
 a. *Durch Fällung*: Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.
 b. *Durch Abdampfen*: Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.
2. Kohlensauren Kalk:
 a. *Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon*: Alle in Wasser löslichen Kalksalze.
 b. *Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon*: Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Salze ohne Ausnahme.
 c. *Durch Glühen*: Kalksalze mit organischen Säuren.

Von diesen Methoden wendet man die 2. b. am häufigsten an. Sie gibt nebst der 1. b. die genauesten Resultate. Die 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen. Da manche Körper (citronensaure, metaphosphorsaure Alkalien) die Ausfällung des Kalks durch die angegebenen Fällungsmittel beeinträchtigen oder verhindern, so sind solche, sofern sie zugegen sein sollten, zuerst auf passende Art zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 2 Raumtheile Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht mässig (§. 53). — Eigenschaften des Niederschlages §. 73. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 69 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 101. 1. b.).

2. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 101. 2. a.) und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 73. Die Methode gibt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust. Enthält die Lösung Salmiak oder ähnliche Ammonsalze in beträchtlicher Menge, so ist derselbe weit grösser.

Wäscht man nicht mit ammonhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe ebenfalls nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 70 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,00.

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon.

α. *Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.*

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heissen Lösung kleesaures Ammon in genügendem Ueberschuss, alsdann etwas Ammon zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es mindestens 12 Stunden an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man giesst jetzt die klare Flüssigkeit vorsichtig und so, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein pas-

sendes Filter, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantiren mit heissem Wasser aus und spült ihn endlich mit heissem Wasser auf das Filter. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugiessen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist. Am Glase festhaftende Theilchen nimmt man mit einer gerade und kurz abgeschnittenen Federfahne weg. Sollte dies nicht gelingen, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäss mit Ammon und fügt den entstandenen Niederschlag zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht an, so geht die Flüssigkeit oft trüb durchs Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, am Platindraht und so, dass die Asche in die Höhlung des Tiegeldeckels kommt (§. 53). Man legt nunmehr letzteren verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben ganz schwach roth glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 5 bis 10 Minuten, während welcher man den Deckel von Zeit zu Zeit abnimmt. Ich pflege bei diesem Erhitzen die Lampe mit der Hand unter dem Tiegel hin und her zu bewegen, weil, wenn man sie fest darunter stellt, die Hitze gar leicht zu hoch steigt. Man lässt schliesslich unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weiss sein muss und kaum einen Stich ins Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlensaures Ammon hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde und wägt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführte Operation, und zwar so lange, bis das Gewicht constant bleibt. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlensaurem Ammon immer überheben kann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 73. Diese Methode gibt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 71 ergab 99,99 statt 100,00.

Ist die Menge des erhaltenen oxalsauren Kalkes sehr gering, so ziehe ich es vor, denselben in kaustischen oder in schwefelsauren Kalk zu verwandeln. Um ersteres zu bewerkstelligen, glüht man den oxalsauren Kalk in einem kleinen Platintiegel heftig und hinlänglich lange über dem Gasgebläse, — die Ueberführung in schwefelsauren Kalk dagegen vollbringt man am bequemsten nach Schrötter's Methode, indem man den oxalsauren Kalk mit reinem schwefelsauren Ammon glüht.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk wohl auch auf einem

gewogenen Filter zu sammeln und bei 100° C. getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist 2 CaO, C_4O_6 + 2 aq. Diese Methode ist umständlicher und weniger genau, als die erst angeführte. Der directe Versuch Nr. 72 ergab 100,45 statt 100,00.

Anstatt den oxalsauren Kalk als solchen oder in Form von kohlensaurem etc. Kalk zu wägen, kann man die Menge des darin enthaltenen Kalkes auch maassanalytisch ermitteln, und zwar nach zwei ganz verschiedenen Methoden.

a. Man glüht denselben, führt ihn hierdurch in ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kalk über und bestimmt die Menge des Kalkes alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode, oder

b. man bestimmt in dem wohl ausgewaschenen, noch nicht getrockneten oxalsauren Kalk die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) und bringt für je $^1/_2$ Aeq. zweibasischer Oxalsäure 1 Aeq. Kalk in Rechnung (Hempel).

Diese beiden maassanalytischen Bestimmungsmethoden geben, richtig ausgeführt, Resultate, welche eben so genau sind, als die durch Wägung erhaltenen, vergl. analyt. Belege Nr. 73. Sie sind namentlich dann empfehlenswerth, wenn man eine ganze Reihe von Kalkbestimmungen zu machen hat. — Unter Umständen kann es auch vortheilhaft sein, den Kalk mit einer abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder vierfach oxalsaurem Kali zu fällen, abzufiltriren, im Filtrate die überschüssige Oxalsäure zu bestimmen und aus der gebundenen die Menge des Kalks zu berechnen (Kraut*).

β. Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Abdampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach *α.*, ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammon ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und endlich essigsaures Natron zu, lässt absitzen und verfährt im Uebrigen nach *a.* Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diesem Wege an die Basen des essigsauren Natrons und oxalsauren Ammons gebunden und deren Säuren, welche den kleesauren Kalk kaum lösen, dafür in entsprechender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 74 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

*) Chem. Centralbl. 1856. 316.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlensaurem Ammon (welches man zweckmässig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier. Zur Controle kann man den kohlensauren Kalk in reinen oder schwefelsauren Kalk überführen, siehe b. *α.*, oder alkalimetrisch bestimmen (§. 223).

§. 104.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate und Aluminate) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 74 entweder als *schwefelsaure*, als *pyrophosphorsaure* oder als *reine Magnesia* gewogen. Im kaustischen oder kohlensauren Zustande kann dieselbe auch alkalimetrisch bestimmt werden, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaure Magnesia:
 a. Direct: Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
 b. Indirect: Alle in Wasser löslichen Magnesiaverbindungen und solche darin unlösliche, welche sich unter Abscheidung ihrer Säure in Salzsäure lösen (im Falle keine Ammonsalze zugegen sind).
2. Pyrophosphorsaure Magnesia:
 Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.
3. Reine Magnesia:
 a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leichtflüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.
 b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die directe Bestimmung als schwefelsaure Magnesia ist, wo sie angeht, zu empfehlen. — Die indirecte Bestimmung dient nur bei einigen Trennungen und wird wo möglich vermieden. — Die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch

bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. — Die Bestimmung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach §. 135 analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

a. Directe.

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu binden, verdampft im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig, nach Auflegen des Deckels stärker (zweckmässig durch die schief von oben auf den Deckel wirkende Gasflamme), bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim stärkeren Erhitzen keine Schwefelsäurehydratdämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug Schwefelsäure zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht zu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Resultate genau.

b. Indirecte.

Man setzt zu der in einem Kolben befindlichen, auf 100° C. erhitzten Magnesialösung klares gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss, erhält eine Zeit lang bei einer dem Kochpunkte nahen Temperatur, filtrirt ab, wäscht mit kochendem Wasser vollkommen aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit warmer, etwas verdünnter Salzsäure, wäscht letzteres sorgfältig aus und verfährt alsdann nach a. Sollte sich beim Zusatz der Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden (ein Zeichen, dass man die Kohlensäure der Luft bei der Operation nicht hinlänglich von dem Barytwasser abgeschlossen hatte), so kann man entweder absitzen lassen, filtriren und das Filtrat eindampfen, — oder man dampft geradezu ein, wägt, löst in salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryt ab, bestimmt sein Gewicht (§. 101. 1. a.) und zieht dieses von dem erst erhaltenen ab. — Man erhält ein um ein Geringes zu niedriges Resultat, weil das Magnesiahydrat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Ausserdem ist die Methode ein wenig zu complicirt, um ganz genaue Resultate zu versprechen.

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesialösung mit Salmiak und fügt Ammon in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hier-

durch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden wohl bedeckt und ohne Erwärmen stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Niederschlag auf das Filter und spült die letzten Theilchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht behutsam so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure und etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz schwaches Opalisiren zeigen. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 53) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man in der Platinspirale, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt.

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. Die Methode gibt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzu langem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser die nöthige Menge Ammon zuzufügen.

Die directen Versuche Nr. 75 a. und b. ergaben 100,43 und 100,30 statt 100,00.

3. *Bestimmung als reine Magnesia.*

a. In Magnesiasalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmählich stärker, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel und glüht, bis der Rückstand völlig weiss geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Die Methode gibt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blosses Glühen in Magnesia überführen; selbst schwefelsaure Magnesia, in einem Platintiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt, verliert ihre Schwefelsäure vollständig

(Sonnenschein). Ich kann dies in Betreff kleiner Mengen vollkommen bestätigen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab, trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 53). In Betreff anderer Methoden, welche denselben Zweck erreichen lassen und bei Trennungen oft bequemer sind, vergl. 153. B. 4 (17 bis 21).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd, (Titansäure).

§. 105.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden der Mehrzahl nach von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach sehr heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlensaurem Natron, Kalihydrat oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen, welche der Einwirkung concentrirter Salzsäure widerstehen, lassen sich durch anhaltendes Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zersetzen, z. B. der gewöhnliche Thon.

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird nach §. 75 nur in einer einzigen Form gewogen, nämlich als *reine Thonerde*. — In diese Form bringt man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Fällung als basisch-essigsaure oder basisch-ameisensaure Thonerde kommt nur bei Trennungen vor.

Man kann verwandeln in:

Reine Thonerde:

a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.

b. *Durch Erhitzen oder Glühen*: *α.* Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Säuren, z. B. salpetersaure Thonerde. — *β.* Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Bei der Bestimmungsart a. ist sorgfältig zu beachten, dass die Thonerdelösung keine organischen Substanzen enthalten darf, welche die Fällung verhindern oder beeinträchtigen würden, z. B. Weinsteinsäure, Zucker etc. Wären solche zugegen, so müsste die Lösung nach Zusatz von kohlensaurem Natron und Salpeter in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen, dann mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure digerirt und die Lösung filtrirt werden, ehe man zur Fällung schreiten könnte. — Die Bestimmungsarten b. *α.* und *β.* können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstigen fixen Substanzen vorhanden sind. — In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. Durch Fällung.

Man versetzt die in einem Becherglase oder einer Schale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in geringem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis das freie Ammoniak entwichen ist, bis somit die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Man lässt alsdann absitzen, giesst die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne jenen aufzurühren, giesst siedendes Wasser zum Niederschlag, rührt um, lässt wieder absitzen, wäscht auf diese Art drei Mal durch Decantiren aus; bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser vollends aus, trocknet ihn lange und sehr gut, glüht (§. 52) und wägt. Beim Glühen gibt man am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockene Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust, — zuletzt glüht man stark.

War die Lösung eine schwefelsaure, so bleibt, wenn man nach angegebener Weise verfährt, der Niederschlag leicht schwefelsäurehaltig, man erhält somit ein zu hohes Resultat. Man muss daher den Niederschlag zuletzt der Hitze des Gasgebläses 5 bis 10 Minuten lang aussetzen.

Hierdurch wird die zurückgehaltene Schwefelsäure sicher entfernt. Fehlt hierzu die Gelegenheit, so muss man entweder den ausgewaschenen oder auch den mässig geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure lösen (was nur durch andauerndes Erwärmen mit starker Säure gelingt) und dann nochmals mit Ammon fällen; oder man muss anfangs das schwefelsaure Salz durch Zersetzen mit salpetersaurem Bleioxyd, von dem man nur einen ganz geringen Ueberschuss zufügt, in salpetersaures verwandeln, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und dann entweder nach a. oder b. verfahren.

Die Eigenschaften des Thonerdehydrates und der geglühten Thonerde siehe §. 75. Die Methode gibt bei Befolgung der angegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammonsalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammon an und filtrirt man, ohne denselben durch Kochen oder auch durch längeres Stehenlassen an einem warmen Orte zu entfernen, so kann man sehr beträchtlichen Verlust erleiden. Derselbe wird um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist, und je grösser der Ammoniaküberschuss. — Ein blosses Auswaschen auf dem Filter ist bei der gelatinösen Beschaffenheit des Thonerdehydrates häufig ungenügend, ein blosses Auswaschen durch Decantiren liefert sehr viel Waschwasser, daher man zweckmässig beide Methoden, so wie angegeben, vereinigt.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren. Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat, geradezu dieses in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmählich aufs Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes §. 75. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure. Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104. 3. a.).

§. 106.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhydrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmel-

zen mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend. — Häufig zieht man dem Schmelzen mit Kalihydrat eine Behandlung vor, wobei das Chromoxyd zugleich oxydirt und in chromsaures Alkali übergeführt wird, siehe 2. — Die Auflösung des Chromeisensteins siehe §. 160.

b. **Bestimmung.**

Das Chromoxyd wird bei directer Bestimmung immer im *reinen Zustande* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Es kann aber auch bestimmt werden, indem man es in Chromsäure verwandelt und deren Menge ermittelt, zu welchem Zwecke einfache Gewichts- und Maassmethoden zu Gebote stehen, die bei der Chromsäure beschrieben werden sollen.

Man kann verwandeln in:

1. Reines Chromoxyd:
 a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird, sofern keine die Fällung hemmenden oder beeinträchtigenden organischen Substanzen, z. B. Weinsteinsäure, Oxalsäure etc., zugegen sind.
 b. *Durch Glühen*: α. Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. — β. Chromoxydsalze mit organischen Säuren.
2. Chromsäure, oder genauer chromsaures Alkali: das Chromoxyd und alle seine Salze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

1. *Bestimmung als Chromoxyd.*

a. **Durch Fällung.**

Man fügt zu der in einem Becherglase befindlichen, nicht zu concentrirten, auf 100° C. erhitzten Lösung Ammon im geringen Ueberschuss, setzt so lange einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos (nicht mehr röthlich) erscheint, lässt absitzen, wäscht drei Mal durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen und glüht (§. 52). Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmählich zu

steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem den Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglühen durch Umherspritzen Verlust. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 76. Die Methode gibt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, sehr gute Resultate.

b. Durch Glühen.

a. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 105).

b. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104).

2. *Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.* (Die Bestimmung der letzteren siehe §. 130.)

Es sind zu diesem Zwecke die folgenden Methoden vorgeschlagen und empfohlen worden.

a. Man versetzt die Lösung des Chromoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, bis zur Wiederauflösung des Oxydhydrats, leitet in die kalt gewordene Flüssigkeit Chlor, bis die Farbe gelbroth geworden ist, versetzt mit überschüssigem Kali oder Natron, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird hierdurch zersetzt, und der Rückstand besteht somit aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall (Vohl).

b. Man erhitzt im Silbertiegel Kalihydrat bis zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die zu oxydirende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Sobald dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt ist, fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff, zugleich färbt sich die Masse immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig. Vor Verlusten muss man sich sorgfältig hüten (H. Schwarz).

c. Man löst das Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge, setzt Bleihyperoxyd in genügendem Ueberschusse zu und erwärmt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, in welcher alles Chrom als chromsaures Bleioxyd in alkalischer Lösung ist. Man filtrirt vom überschüssigen Bleihyperoxyd ab, setzt zum Filtrat Essigsäure bis zum Vorwalten und bestimmt das Gewicht des niederfallenden chromsauren Bleioxyds (G. Chancel*).

*) Compt. rend. 43. 927.

§. 107.

Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure.

Die Titansäure wird stets als solche gewogen; ihre Abscheidung wird entweder durch Fällung mittelst eines Alkalis oder durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen bewerkstelligt. — Zur Fällung saurer Titansäurelösungen bedient man sich des Ammons, vermeidet einen erheblichen Ueberschuss desselben, lässt den dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter vollständig aus, trocknet und glüht nach §. 52. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so bringt man nach dem ersten Glühen etwas kohlensaures Ammon in den Tiegel, um deren etwaigen Rest sicher zu entfernen. Die geglühte Titansäure ist rasch zu wägen, da sie etwas hygroskopisch ist.

Hat man Titansäure in schwefelsaurer Lösung oder ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser in Lösung gebracht, so gelingt es, aus der stark verdünnten Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure vollständig auszufällen, auch lässt sie sich, so abgeschieden, mit reinem Wasser gut auswaschen. Beim Glühen des getrockneten Niederschlages setzt man etwas kohlensaures Ammon zu. Versucht man die gleiche Art der Abscheidung bei verdünnten salzsauren Lösungen, so scheidet sich die Titansäure erst dann vollständig ab, wenn man die Flüssigkeit ganz zur Trockne verdampft, auch geht der Niederschlag beim Auswaschen mit reinem Wasser milchig durchs Filter, weshalb man demselben Säure zusetzen muss.

Das Titansäurehydrat, kalt gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet, ist in Salzsäure vollständig, im anderen Falle unvollständig löslich. Die Titansäure, durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen gefällt, ist in verdünnten Säuren nicht löslich. Die geglühte Titansäure löst sich auch in concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber bei andauerndem Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Am leichtesten gelingt ihre Lösung, wenn man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd schmelzt und die Masse mit viel kaltem Wasser behandelt. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron entsteht titansaures Natron, das — mit Wasser behandelt — saures titansaures Natron zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst. — Die Titansäure (TiO_2) besteht aus 60,98 Proc. Titan und 39,02 Proc. Sauerstoff.

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

§. 108.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen. Zur Lösung des Schwefelzinks verwendet man am besten Salpetersäure oder Königswasser.

b. Bestimmung.

Das Zink wird nach §. 77 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelzink* gewogen. Die Ueberführung in die erstere Form wird vermittelt entweder durch Fällung als basisch kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen. — Ausser diesen gewichtsanalytischen Methoden sind verschiedene maassanalytische in Vorschlag und Ausführung gekommen.

Man kann verwandeln in:

1. Zinkoxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd:*

Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelzink:*

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen:*

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelzink:

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. c. ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlensaures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Die Methoden 1. b. oder 2. wendet man hauptsächlich in den Fällen an, in welchen 1. a. unzulässig ist. Sie dienen namentlich auch zur Scheidung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich

hierbei ein wenig Zink reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach 1. a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe am besten als Schwefelzink. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. — Die maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Zinks kommen namentlich bei technischen Untersuchungen zur Anwendung und werden daher im speciellen Theile besprochen werden.

1. *Bestimmung als Zinkoxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd.

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung in einem geräumigen Gefässe, am besten einer Platinschale, bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht ihn nach der §. 53 angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern so viel als möglich vom Niederschlage zu befreien. — Enthält die Auflösung Ammonsalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlensaurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammonsalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grossen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Chlorammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es entsteht hierdurch unter allen Umständen ein geringer Niederschlag. Derselbe ist jedoch bei normalem Verfahren so gering, dass er erst nach vielstündigem Stehen in Gestalt leichter unwägbarer Flocken sichtbar wird und in der Regel vernachlässigt werden kann. Ist er bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 77. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber, und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch. Man prüfe auch, ob

sich derselbe ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst, was namentlich dann unerlässlich ist, wenn man in einem Glasgefässe gefällt hat.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben enthaltene hinlänglich verdünnte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Ammon, bis die Reaction eben alkalisch geworden, fügt farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben mit Wasser (dessen Menge — wenn die Grösse des Kolbens richtig gewählt war — nicht mehr gross sein wird) bis in den Hals an, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und zwar mit Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium, stets aber etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dreimaliger Wiederholung filtrirt man alsdann erst die abgegossene Flüssigkeit, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Man legt dann — wenn man nicht vorzieht, das Schwefelzink nach 2. zu bestimmen — das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit mässig verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden (Belege Nr. 76). Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser behandelt man das Schwefelzink, wie bereits erwähnt. — Kleine Mengen von Schwefelzink lassen sich auch direct in Oxyd überführen, wenn man sie in einem offenen Platintiegel erst längere Zeit gelinde, dann aber möglichst stark glüht. Die Eigenschaften des Schwefelzinks siehe §. 77. c.

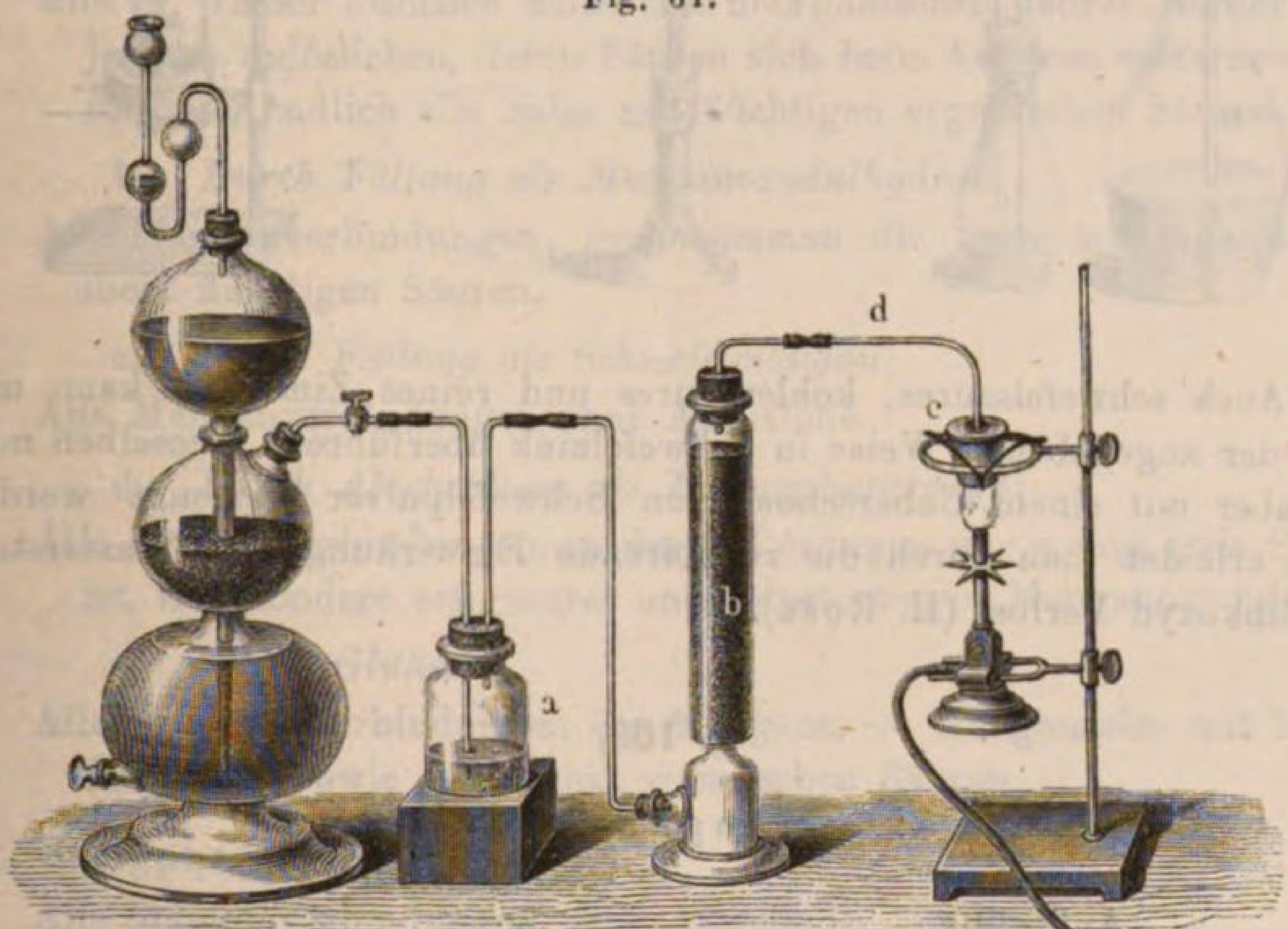
c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt. Die Einwirkung reducirender Gase ist dabei sorgfältig zu vermeiden.

2. *Bestimmung als Schwefelzink.*

Anstatt das nach 1. b. gefällte Schwefelzink in Salzsäure zu lösen, und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch in Wasserstoff glühen und wägen. H. Rose*), welcher dieses Verfahren vor Kurzem angegeben und empfohlen hat, bedient sich dazu des folgenden Apparates.

Fig. 61.



a enthält concentrirte Schwefelsäure, *b* Chlorcalcium. Der Porzellantiegel *c* ist mit einem durchbohrten Porzellan- oder Platindeckel versehen. In die Oeffnung desselben passt die das Gas zuführende Porzellan- oder Platinröhre *d*. Sie ruht mit einem ringförmigen Vorsprung auf dem Deckel und reicht in den Tiegel bis zu einiger Entfernung vom Boden. — Nachdem das Schwefelzink im Filter getrocknet ist, bringt man es in den gewogenen Porzellantiegel, fügt die Asche des Filters hinzu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoffgas in nicht zu starkem Strome ein, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zu starker Rothgluth, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Schwefelzink.

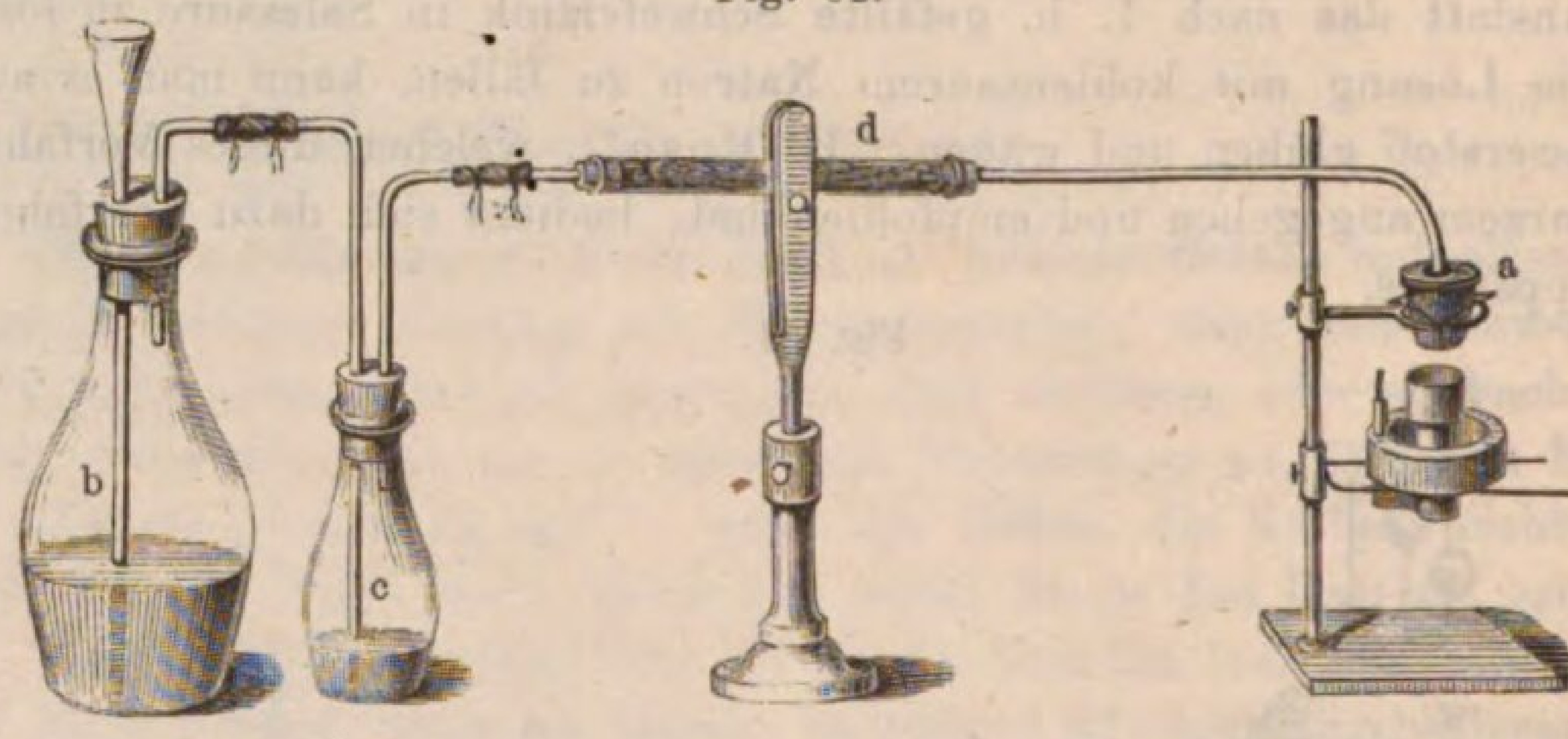
Statt des oben angeführten Apparates, der nicht Jedem zu Gebote steht, kann auch der nachstehende einfachere, Fig. 62 (a. f. S.), angewendet werden; doch bietet der erstere, weil man den Gasstrom reguliren kann, grössere Bequemlichkeit.

Die Versuche von Oesten, welche H. Rose als Belege der Genauig-

*) Pogg. Annal. 110. 128.

keit dieser Bestimmungsmethode mitgetheilt hat, gaben sehr gute Resultate.

Fig. 62.



Auch schwefelsaures, kohlensaures und reines Zinkoxyd kann man nach der angegebenen Weise in Schwefelzink überführen. Dieselben müssen aber mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gemengt werden, sonst erleidet man durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf Zinkoxyd Verlust (H. Rose).

§. 109.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, und zwar eine dem Sauerstoff äquivalente Menge, welchen die fragliche Oxydationsstufe mehr enthält als das Manganoxydul. Die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erhitzung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 78 entweder als *Oxyduloxyd*, als *Mangansulfür* oder als *schwefelsaures Manganoxydul* gewogen. In die Form des Oxyduloxyds bringt man es entweder durch Fällung als kohlensaures Oxydul oder als Oxydulhydrat, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan oder eine Abscheidung als Manganhyperoxyd vorhergeht, oder endlich geradezu durch Glühen. — Maassanalytisch lässt sich das Mangan nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen, von denen die eine auf jede Manganoxydullösung anwendbar ist, welche keine sonstigen, eine alkalische Ferridcyankalium reducirenden Stoffe enthält,

während die andere nur zulässig ist, wenn man das Mangan in einer ganz bestimmten höheren Oxydationsstufe und frei von anderen Körpern, welche beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln, hat.

Man kann verwandeln in:

1. Manganoxyduloxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul*:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, ferner diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen entfernen lassen, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Manganoxydulhydrat*:

Alle Manganverbindungen, ausgenommen die Salze mit organischen nicht flüchtigen Säuren.

c. *Durch Fällung als Schwefelmangan*:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd*:

Alle Manganverbindungen, in deren Lösungen nur wenig freie Säure ist, insbesondere essigsaures und salpetersaures Manganoxydul.

e. *Durch Glühen*:

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Mangansulfür:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

3. Schwefelsaures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind.

Die Methode 1. e. ist einfach und genau, aber nur selten anwendbar. Die Methode 1. a. ist die gebräuchlichste, sie wird bei freigestellter Wahl der 1. b. vorgezogen. Die Methode 1. c. und 2. werden hauptsächlich angewandt, wenn die Methoden 1. a. oder b., etwa wegen Anwesenheit einer nicht flüchtigen organischen Substanz, unzulässig sind, sowie bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen. Zu letzterem Zwecke dient auch die Methode 1. d. Das Verfahren 3. ist zuweilen bequem, liefert aber nur annähernde Resultate. — Im phosphorsauren und borsauren Manganoxydul bestimmt man letzteres entweder nach der Methode 1. b., indem die Salze, aus saurer Lösung durch Kali niedergeschlagen, beim Kochen mit Kaliüberschuss vollständig zerlegt werden, oder nach 2. — Im kieselsauren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140) nach 1. a. — Chromsaures Manganoxydul zerlegt man nach §. 130. — Die maassanalytische Bestimmungsweise durch Reduction von Ferridcyankalium ist ganz neu und vorzugsweise für technische Ar-

beiten geeignet, bei denen nicht die höchste Genauigkeit verlangt wird. — Die Bestimmung des Mangans aus der Menge des beim Kochen seiner Oxyde mit Salzsäure entwickelten Chlors wird namentlich angewandt, um die Oxydationsstufen des Mangans festzustellen, und gestattet auch eine Bestimmung des Mangans neben anderen Metallen (s. Abschn. V.).

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Man vollbringt die Fällung genau wie die des kohlensauren Zinkoxyds (§. 108. 1. a.) und wäscht auf gleiche Art aus. Erscheint das Filtrat oder Waschwasser nicht vollkommen klar, so lässt man solche an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden stehen. Es scheidet sich dann noch ein geringer Niederschlag ab, den man auf einem besonderen Filterchen sammelt. — Nachdem der Niederschlag getrocknet, glüht man ihn nach der in §. 53 angegebenen Methode. Man gibt so lange bei abgenommenem Deckel heftige Hitze, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt. — Man hat dabei das Eindringen reducirender Gase in den Tiegel zu verhindern. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 78. Die Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass man das Glühen lange genug fortsetzt und hinlängliche Hitze gibt. — Man prüfe zuletzt den Niederschlag, ob er nicht alkalisch reagirt, und (nachdem er aus dem Platintiegel genommen worden) ob er sich ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt die nicht zu concentrirte Lösung, am besten in einer Platinschale mit reiner Natron- oder Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure kocht man eine Zeit lang mit überschüssigem Alkali. — Eigenschaften des Niederschlages §. 78. Genauigkeit und Prüfung des Niederschlages wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Man versetzt die in einem verhältnissmässig kleinen Kolben enthaltene nicht zu verdünnte Lösung mit etwas Salmiak (wenn noch kein Ammonsalz in genügender Menge zugegen), dann, sofern die Flüssigkeit sauer ist, mit Ammon, bis sie neutral oder kaum alkalisch reagirt, fügt gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben bis in den Hals mit Wasser (dessen Menge natürlich nicht bedeutend sein soll), verstopft den Kolben, lässt an einem warmen Orte mindestens 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet

hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber etwas gelbliches Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dem dreimaligen Decantiren filtrirt man alsdann erst die abgegossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn man nun nicht vorzieht, das Schwefelmangan nach 2. zu bestimmen, so übergiesst man das sammt dem feuchten Niederschlage vom Trichter genommene Filter in einem Becherglase mit Salzsäure, erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus und fällt die Lösung nach a. — Die Resultate fallen bei richtiger Ausführung befriedigend aus, vergl. auch §. 78. e.

d. Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd.

Man erwärmt die Lösung des essigsauren Manganoxyduls, oder auch die einer anderen, wenig Säure im Ueberschuss enthaltenden Manganoxydullösung, nachdem man eine genügende Menge essigsauren Natrons hinzugefügt hat, auf 50° bis 60° C. und leitet Chlorgas ein. Das Mangan schlägt sich als Hyperoxydhydrat nieder (Schiel, — Rivot, Beudant und Daguin). Man wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Kolben, fügt die Filterasche hinzu, erhitzt mit Salzsäure, filtrirt und fällt nach a. — Da es bei unrichtigem Verhältnisse zwischen freier Säure (namentlich Salzsäure) und essigsaurem Natron vorkommen kann, dass die Ausfällung des Mangans durch Chlor nicht ganz vollständig ist, so erheischt es die Vorsicht, dass man das Filtrat nach weiterem Zusatz von essigsaurem Natron nochmals in gleicher Weise mit Chlor behandelt. — Den Niederschlag des Hyperoxyds direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, kann ich nicht rathen, da er ausserordentlich leicht alkalihaltig wird. — Die Abscheidung des Mangans als Hyperoxyd durch Verdampfen seiner Lösung in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, zuletzt bei 155° C., wird bei den Trennungen besprochen werden.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig und bei Abhaltung reducirender Gase, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze (welche man fast nur mit dem Gasgebläse hervorzubringen vermag) erforderlich, als zu der des Oxyduls. — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft

denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 104. 3. angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. *Bestimmung als Mangansulfür.*

Anstatt das nach 1. c. gefällte Schwefelmangan in Salzsäure zu lösen und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch — und diese Methode ist jedenfalls kürzer und bequemer — trocknen, unter Zusatz der Filterasche mit Schwefelpulver bestreut im Wasserstoffstrom stark (bis zum Schwarzwerden) glühen und als wasserfreies Mangansulfür wägen (H. Rose*), vergl. das analoge Verfahren bei Zink §. 108. 2. — Die nach dieser Methode von Oesten erhaltenen, von Rose angeführten Resultate sind durchaus befriedigend.

Nach dem gleichen Verfahren kann man auch schwefelsaures Manganoxydul und alle Oxydationsstufen des Mangans in Sulfür überführen.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.*

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grossem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 78. Die Resultate fallen nur durch Zufall genau aus. Erhitzt man gelinde, so erhält man meist ein zu hohes, erhitzt man stärker, durch Entweichen von Schwefelsäure ein zu geringes Gewicht (H. Rose**). Will man daher genaue Resultate, so führe man das schwefelsaure Oxydul nach 2. in Mangansulfür über.

4. *Maassanalytische Bestimmung durch Reduction von Ferridcyankalium*, nach E. Lenssen***).

Die Methode beruht darauf, dass aus einer Manganoxydullösung, welche so viel Eisenoxyd enthält, dass auf 1 Aeq. MnO 1 Aeq. Fe_2O_3 kommt, bei Einwirkung überschüssiger alkalischer Ferridcyankaliumlösung in der Siedhitze alles Mangan als Hyperoxyd gefällt wird, während eine entsprechende Menge Ferrocyankalium entsteht. Indem man letzteres bestimmt, erfährt man die Menge des Mangans nach dem Schema $Cy_6Fe_2, 3K + 2KO + MnO, SO_3 = 2(Cy_3Fe, 2K) + KO, SO_3 + MnO_2$. 2 Aeq. entstandenes Ferrocyankalium entsprechen somit 1 Aeq. Mangan. Die Methode setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer reduciren-

*) Pogg. Annal. 110. 122. — **) Pogg. Annal. 110. 125. — ***) Journ. für prakt. Chemie 80. 408.

der Substanzen voraus, sowie auch, dass alles Mangan als Chlorür oder Oxydul und nicht in höherer Chlor- oder Sauerstoffstufe zugegen sei. Enthält die Lösung kein Eisenoxyd, so ist der Manganniederschlag eine Verbindung von viel Hyperoxyd mit wenig Oxydul in nicht völlig gleichbleibenden Verhältnissen.

Man versetzt bei der Ausführung die saure Manganoxydullösung mit so viel Eisenchlorid, dass man sicher sein kann, auf 1 Aeq. MnO mindestens 1 Aeq. Fe_2O_3 in Lösung zu haben, und trägt die Mischung allmählich in eine siedende Ferridcyankaliumlösung, welche mit Kali- oder Natronhydrat zuvor stark alkalisch gemacht worden ist. Nach kurzem Kochen wird der in der tiefgelben Flüssigkeit befindliche braunschwarze Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volumen ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titrirt das Ferrocyankalium mit übermangansaurem Kali nach §. 147. III. Filtrirt man heiss, so werden die Resultate zu hoch, weil das Filter alsdann reducirend wirkt. — Abkürzen lässt sich die Methode dadurch, dass man nach dem Kochen die Lösung sammt dem Niederschlage in einen Messkolben spült, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auffüllt, schüttelt und absitzen lässt. Man filtrirt durch ein trockenes Filter, misst mit der Pipette ein bestimmtes Volumen ab, bestimmt in diesem das Ferrocyankalium und berechnet den Theil aufs Ganze. Dass bei dieser Abkürzung in Folge des nicht berücksichtigten Volums des Niederschlages die Resultate um ein Geringes zu hoch ausfallen müssen, versteht sich leicht. — Die Resultate, welche Lenssen als Belege anführt, sind sehr befriedigend. — Ich habe diese Methode wiederholt geprüft und bemerke dazu Folgendes:

a. Kocht man Ferridcyankaliumlösung mit reinem Kalihydrat eine Zeit lang, so bildet sich stets eine kleine Menge Ferrocyankalium.

b. Das Kalihydrat muss ganz frei sein von organischen Substanzen, und ist daher, wenn man dessen nicht sicher ist, vor der Anwendung in einer Silberschale zu schmelzen, sonst steigert sich die in a. erwähnte Fehlerquelle natürlich sehr bedeutend.

c. Das vollständige Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist so schwierig und zeitraubend, dass dadurch die Methode umständlicher wird als eine Gewichtsanalyse.

d. Die abgekürzte Methode dagegen kann in geeigneten Fällen, namentlich wenn es sich um grössere Reihen von Manganbestimmungen handelt, wobei die Manganmengen nicht zu gering und der höchste Grad von Genauigkeit nicht erforderlich ist, gute Dienste leisten. — In meinem Laboratorium wurde bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Eisenoxydsalz erhalten 97,9, — 100,12, — 98,21, — 98,99 und 100,4 statt 100, — bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Eisenoxydsalz steigert sich die Ungenauigkeit (Analyt. Belege Nr. 77).

5. *Maassanalytische Bestimmung durch Ermittelung der Chlormenge, welche die höheren Oxyde des Mangans beim Kochen mit Salzsäure entwickeln.*

Die hierzu dienlichen Methoden sind im speciellen Theile unter der Ueberschrift Braunsteinanalyse im Zusammenhange beschrieben.

§. 110.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul, in seiner gewöhnlichen Modification, werden von Salzsäure ohne Ausnahme aufgenommen. Die von Genth entdeckte, in Octaëdern krystallisirende Modification des Nickeloxyduls löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem sauren schwefelsauren Kali aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickelhyperoxyd löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwickelung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickeloxydul wird nach §. 79 immer im *reinen Zustande* gewogen. Man bringt es in diese Form gewöhnlich durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in:

Nickeloxydul:

a. *Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelnickel:*

Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen:*

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2, NO_5).

Die Bestimmungsweise c. ist sehr gut, aber selten zulässig. Die Me-

thode a. wird am häufigsten angewendet. Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nichtflüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören, oder aber die Methode b. wählen muss, welche ausserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt.

Bestimmung als Nickeloxydul.

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die Lösung mit reiner Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, decantirt, erhitzt mit neuem Wasser zum Sieden, decantirt abermals, wiederholt dies noch zwei Mal, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht (§. 53). Die Fällung wird am besten in einer Platinschale, — bei Anwesenheit von Königswasser, oder bei Ermangelung von einer hinlänglich geräumigen, in einer Porzellanschale, weniger gut in Glasgefässen vorgenommen. Gegenwart von Ammonsalzen oder von freiem Ammon beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 79. Die Methode gibt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei, und prüfe das gewogene Oxydul, ob es nicht alkalisch reagirt und ob es sich in Salzsäure klar löst.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten nach einer der beiden folgenden Methoden.

α. Zu der in einem nicht zu grossen Kolben befindlichen kalten, mässig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammon bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer als alkalisch), fügt Chlorammonium hinzu, wenn solches noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann vorsichtig und unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses farbloses oder hellgelbes, mit Schwefelwasserstoff gut gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Mischen füllt man den Kolben mit etwas Wasser bis in den Hals an, verstopft ihn und lässt etwa 24 Stunden lang ohne Erwärmen oder doch nur in mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag hat sich alsdann klar abgesetzt und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos oder schwach gelblich. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Methode. (Filtrat und Waschwasser müssen farblos oder schwach gelblich sein.) Man trocknet

alsdann den Niederschlag im Trichter und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man in der Platindrahtspirale oder auf einem Tiegeldeckel ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergiesst denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigenschaften des Niederschlages §. 79. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Enthält die Lösung beim Fällen freies Ammon oder kein Ammonsalz, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel (§. 79. c.), was alsdann durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen daraus gefällt werden muss. — Wäscht man den Niederschlag nicht nach Angabe aus, so geht sehr leicht etwas Nickel in das Waschwasser über. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liesse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali oder Natron fällen.

β. Man versetzt die etwas angesäuerte Nickellösung mit doppelt-kohlensaurem Ammon, so dass die freie Säure gebunden wird, die Lösung etwas überschüssiges doppelt-kohlensaures Ammon und freie Kohlensäure enthält, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald das Nickel ausgefällt ist, was sehr leicht geschieht, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag wie in *α*.

Das Schwefelnickel nach dem Glühen im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelpulver, wobei es in Ni_2S übergeht, zu wägen, ist nicht räthlich, da die Zusammensetzung des Rückstandes nicht ganz constant ist (H. Rose).

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 109. 1. e.

§. 111.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt, verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen. Das von Schwarzenberg in mikroskopischen Octaëdern erhaltene Kobaltoxyduloxyd löst sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure und in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali.

b. Bestimmung.

Die genaue Bestimmung des Kobalts ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da es sich, wie Fremy gezeigt hat, durch Alkalien nicht als reines Kobaltoxydulhydrat fällen lässt, wie man früher annahm. Der dafür gehaltene Niederschlag enthält nicht allein stets kleine Mengen der Säure, sondern auch nicht unbeträchtliche Theile des Alkalis, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. — Ich hoffte dasselbe nach der Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoffgas durch Auskochen mit Wasser entfernen zu können, aber auch dies gelingt nicht. Das wiederholt ausgekochte Metallpulver bräunt Curcuma immer noch stark, wenn man es eine Zeit lang damit in Berührung lässt. — Man muss in Folge dieses Umstandes bei genauen Kobaltbestimmungen diese ältere Methode ganz verlassen.

Die besten Formen, in welche das Kobaltoxydul zum Behufe der Wägung übergeführt wird, sind das *metallische Kobalt*, das *Kobaltoxydul-oxyd*, das *schwefelsaure Kobaltoxydul* und das *salpetrigsaure Kobaltoxyd-kali*. Der Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul geht häufig eine Fällung als *Schwefelkobalt* voraus.

Man kann verwandeln:

1. In metallisches Kobalt: Alle Kobaltsalze, welche durch Wasserstoffgas unmittelbar reducirt werden können (Chlorkobalt, salpetersaures, kohlensaures Kobaltoxydul etc.).
2. In Kobaltoxyduloxyd (Co_2O_3, CoO): Kobaltoxyd und salpetersaures Kobaltoxydul.
3. In schwefelsaures Kobaltoxydul: Alle Kobaltverbindungen, ohne Ausnahme.
4. In salpetrigsaures Kobaltoxydkali: Alle Kobaltverbindungen, welche sich in Wasser oder Essigsäure lösen.

1. *Bestimmung als metallisches Kobalt.*

Man verdampft die Auflösung des Chlorkobalts oder salpetersauren Kobaltoxyduls (welche frei von Schwefelsäure und von Alkali sein muss) in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, welcher in der Mitte eine kleine Oeffnung hat, leitet durch diese einen mässigen Strom trockenen, reinen Wasserstoffgases und erhitzt alsdann den Tiegel anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, zuletzt zum heftigen Glühen. Hält man die Reduction für beendigt, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, glüht auf dieselbe Art nochmals und beendigt den Versuch erst dann, wenn die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. — Resultate genau. Eigenschaften des Kobalts §. 80.

In Betreff des anzuwendenden Apparates vergleiche Fig. 61 (Seite 215) oder Fig. 62 auf Seite 216.

2. *Bestimmung als Kobaltoxyduloxyd.*

Man glüht das salpetersaure Kobaltoxydul oder reine Kobaltoxyd heftig bis zu völlig constant bleibendem Gewicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 80. — Resultate genau.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul.*

a. Durch directe Ueberführung.

Enthält eine Lösung schwefelsaures Kobaltoxydul, so verdampft man dieselbe geradezu, enthält sie eine flüchtige Säure, nach Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure (dieselbe sei im Ueberschuss, aber nur in geringem). Das Abdampfen geschieht entweder von vorn herein, oder wenigstens gegen Ende in einer Platinschale oder einem Platintiegel. Man erhitzt zuletzt vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur, die man gegen Ende bis zum gelinden Rothglühen verstärkt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Man lässt dabei, um alles Spritzen zu vermeiden, die Gasflamme zweckmässig von oben auf den Tiegeldeckel wirken.

Nach dem Wägen behandelt man das Salz mit heissem Wasser. Sollte sich der Rückstand nicht völlig lösen (ein Zeichen, dass das Salz basisch geworden ist), so löst man ihn in Salzsäure, bestimmt in dieser Lösung die Schwefelsäure nach §. 132 und findet dann die Menge des Kobaltoxyduls aus der Differenz. — Resultate genau. — Eigenschaften des schwefelsauren Kobaltoxyduls §. 80.

b. Durch vorhergehende Fällung als Schwefelkobalt.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, fügt Ammon hinzu bis eben zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, füllt den Kolben mit Wasser bis in den Hals, verstopft ihn und lässt 12 bis 24 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Weise. Schliesslich trocknet man den Niederschlag und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 110. b. α.) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung, welche stets schwefelsäurehaltig ist, bestimmt man das Kobalt nach 3. a. Dabei ist zu beachten, dass man die Königswasser enthaltende Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen und den Rückstand dann erst mit wenig Wasser in die Platinschale bringen muss. — Die Fällung mit Schwefelammonium schliesst keine Fehlerquelle ein. — Eigenschaften des Schwefelkobalts §. 80.

Das Schwefelkobalt nach dem Glühen im Wasserstoffstrom zu wägen, ist unthunlich, da der Rückstand ein unconstantes Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen ist (H. Rose).

4. *Bestimmung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali* (hauptsächlich bei Trennungen in Anwendung kommend).

Man versetzt die nicht zu verdünnte Kobaltlösung (höchstens 300 Wasser auf 1 Kobaltoxydul) mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, fügt Essigsäure zu und zwar etwas mehr als erforderlich, um den anfangs entstandenen Niederschlag zu lösen, der von dem im salpetrigsauren Kali enthaltenen freien und kohlensauren Kali hervorgebracht ist. Man bedeckt das Becherglas mit einer flachen Glasschale und lässt es 12 bis 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man filtrirt den gelben Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer wässerigen Auflösung von neutralem essigsauren Kali (welche 10 Proc. Salz enthält) vollständig aus, verdrängt schliesslich die noch anhängende Lösung des essigsauren Kalis durch Weingeist von 80 Proc., trocknet den Niederschlag bei 100° C. und wägt. — Resultate sehr befriedigend (A. Stromeyer*). Eigenschaften des Niederschlages §. 80.

Anstatt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln und den getrockneten zu wägen, kann man ihn auch glühen, das Filter einäschern, den gesammten Rückstand mit etwas Schwefelsäure befeuchten, die überschüssige Schwefelsäure verjagen (siehe §. 97. 1) und den aus $2\,(CoO, SO_3) + 3\,(KO, SO_3)$ bestehenden Rückstand wägen. Gibbs und Genth**) bedienten sich dieser Methode mit gutem Erfolge. 100 Thle. Rückstand entsprechen 18,014 Thln. Kobaltoxydul.

§. 112.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen, werden von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Chlorid. Handelt es sich darum, die Verbindungen in der Art aufzulösen, dass jede Oxydation des Oxyduls vermieden wird, so nimmt man die Auflösung in einem Kölbchen vor, durch welches man einen langsamen Strom von kohlensaurem Gase leitet, in dem man dann die Lösung auch erkalten lässt. — Manche in der Natur vorkommende Eisenoxydulverbindungen lassen sich so nicht lösen. Schmelzt man sie mit kohlensaurem Natron, so lösen sie sich zwar alsdann, aber das Eisenoxydul geht hierbei grossentheils in Oxyd über. Man erhitzt sie daher zweckmässig im höchst fein gepulverten Zustand mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104. 309.

1 Thl. Wasser in einer zugeschmolzenen starken Röhre von böhmischem Glas 2 Stunden lang auf etwa 210° C., oder man erwärmt sie — sofern es Silicate sind — mit einer Mischung von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. starker Flusssäure in einer bedeckten Platinschale (A. Mitscherlich*). — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Die Menge des Eisenoxyduls lässt sich bestimmen: 1) indem man dasselbe in Lösung bringt, in Oxyd überführt und dieses gewichts- oder maassanalytisch bestimmt, — 2) indem man das Eisenoxydul zunächst als Schwefeleisen fällt und dieses alsdann entweder als solches wägt oder in Oxyd überführt, — 3) durch directe maassanalytische Bestimmung, — 4) aus der Quantität des Goldes, welche es aus Goldchlorid zu reduciren vermag.

Die Methoden 1) und 2) sind natürlich nur anwendbar, wenn kein Eisenoxyd neben dem Oxydul zugegen ist, — die Methode 2) wird fast nur bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Basen gebraucht. — Sehr häufig anwendbar und bei Abwesenheit anderer reducirender Substanzen besonders empfehlenswerth sind die unter 3) begriffenen Methoden. Die Methode 4) soll im Anhange zu §. 112 und §. 113 kurz besprochen werden.

Da nun die Bestimmungen des Eisens als Oxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege in §. 113 zu beschreiben sein werden, und da auch das Verfahren, Eisenoxydul als Schwefeleisen zu fällen, mit dem beim Eisenoxyd (§. 113) anzugebenden völlig übereinkommt, so bleiben hier nur die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd und die wichtigen, unter 3) genannten Methoden zu besprechen.

1. Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, beziehungsweise Chlorid.

a. In allen Fällen anwendbare Methoden.

Man erhitzt die zu oxydirende Eisenoxydullösung mit Salzsäure und trägt chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen stark nach Chlor riecht. Derselbe Zweck lässt sich auch durch Einleiten von Chlorgas oder — bei kleinen Mengen — durch Zusatz von Chlorwasser erreichen. — Muss die Lösung frei von überschüssigem Chlor sein, so erhitzt man sie schliesslich, bis aller Chlorgeruch verschwunden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 116.

b. Methode, welche sich nur dann eignet, wenn das Eisen durch Ammon als Oxydhydrat gefällt werden soll.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Oxydullösung mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrosse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung von Untersalpetersäure (Lenssen) in noch nicht zersetzter Oxydullösung ihr Entstehen verdankt.

c. Methoden, welche sich nur dann eignen, wenn das Eisenoxyd maassanalytisch bestimmt werden soll.

Man trägt in die salzsaure Lösung kleine Mengen künstlich bereiteten, eisenfreien Manganhyperoxyds, bis sich die Lösung in Folge gebildeten Manganchlorids dunkelolivengrau färbt, und kocht bis diese Färbung und der Geruch nach Chlor verschwunden sind (Fr. Mohr), oder man trägt krystallisirtes übermangansaures Kali fest oder in concentrirter Lösung ein, bis die Flüssigkeit eben durch Uebermangansäure roth geworden und kocht alsdann, bis die erwähnte Farbe und aller Chlorgeruch verschwunden. Diese Methoden bieten den Vortheil, dass man vollständige Oxydation erreicht, ohne einen irgend bedeutenden Ueberschuss des Oxydationsmittels anzuwenden.

2. Bestimmung des Eisenoxyduls durch Maassanalyse.

a. Verfahren von Marguerite.

Das Princip desselben ist folgendes. Setzt man zu Eisenoxydullösung, welche überschüssige Säure enthält, übermangansaures Kali, so wird jene oxydirt, dieses reducirt [$10\,FeO, SO_3 + 8\,SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 5\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + KO, SO_3 + 2\,(MnO, SO_3)$]. Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von der man weiss, wie viel Eisen man mit 100 CC. aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit ein unbekanntes Quantum Eisen leicht bestimmen; man bringt es nämlich zuerst als Oxydul in saure Lösung, oxydirt diese genau und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Auflösung von übermangansaurem Kali man hierzu verbraucht hat.

α. Titrirung der Lösung.

Da die Darstellung der Lösung des übermangansauren Kalis (die ich der Kürze wegen Chamäleonlösung nennen will) im §. 65. 3. bereits be-

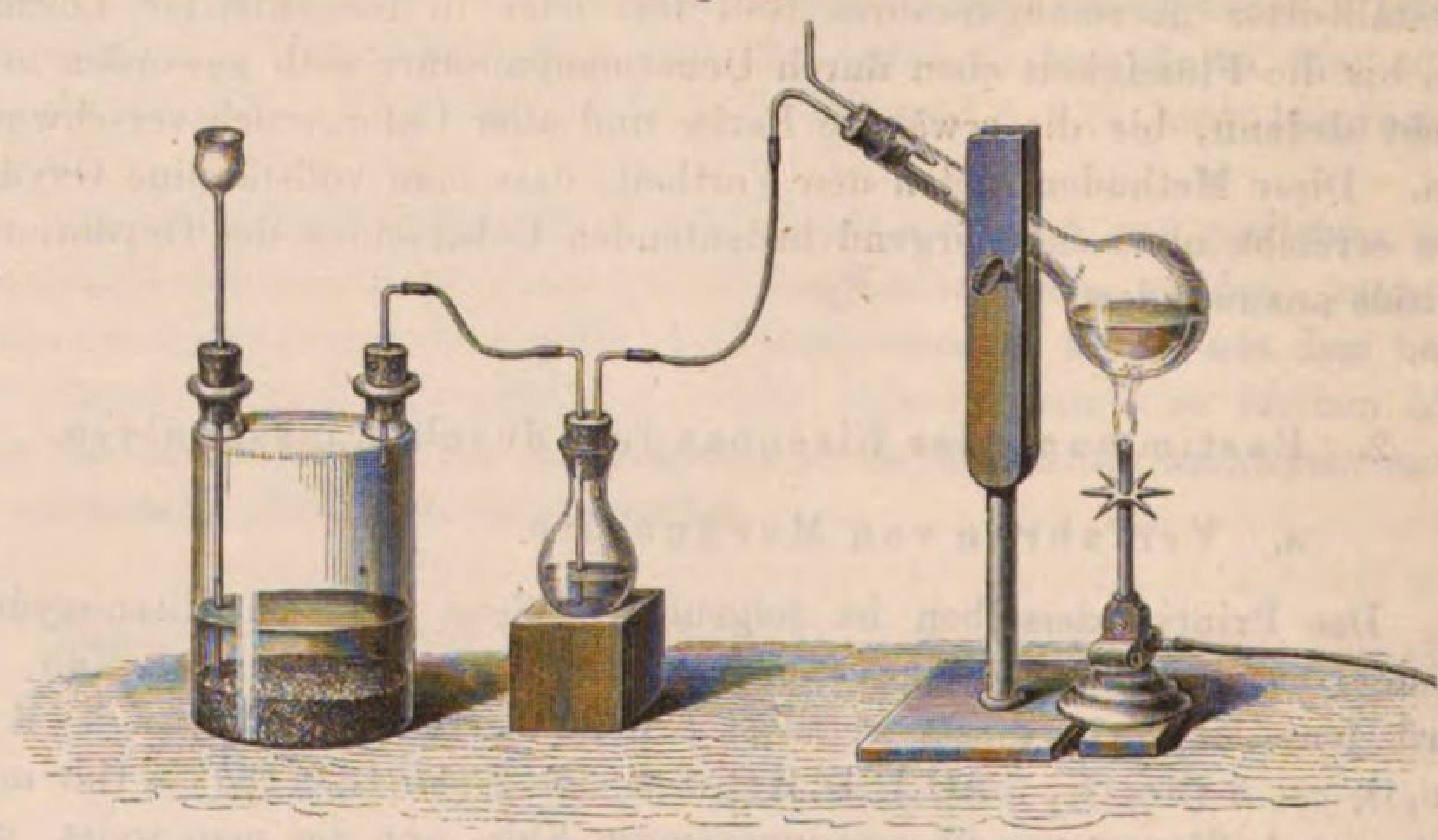
sprochen ist, so können hier sogleich die Methoden angeführt werden, welche geeignet sind, den Wirkungswerth der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekannten Flüssigkeit festzustellen. Man kann hierzu eine der drei folgenden Methoden wählen, auch eine und die andere anwenden, um so eine Controle der Richtigkeit zu erlangen.

Ist die Chamäleonlösung aus reinem krystallisirten übermangansauren Kali bereitet, so ändert sich bei sorgfältiger Aufbewahrung ihr Gehalt nicht, enthält sie dagegen freies Kali oder mangansaures Kali, so verändert sich ihr Titre allmählich, und es muss daher in diesem Falle jeder Versuchsreihe, die an einem anderen Tage vorgenommen wird, eine neue Titrirung vorausgehen.

aa. Titrirung auf metallisches Eisen. Man wägt etwa 0,2 Grm. dünnen, blanken und rostfreien Klaviersaitendraht genau ab, bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure und ebenso viel Wasser hinzu, befestigt den Kolben in schiefer Lage mittelst eines Retortenhalters, leitet einen langsamen Strom kohlensauren Gases hindurch und erhitzt alsdann die Flüssigkeit zum gelinden Sieden.

Fig. 63 zeigt die Anordnung des Apparates.

Fig. 63.



Nachdem sich alles Eisen gelöst hat, lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, füllt den Kolben mit destillirtem Wasser bis zu zwei Dritteln an, bestreicht den Rand mit einer dünnen Talgschicht, giesst alsdann den Inhalt vorsichtig in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas aus und spült wiederholt mit kaltem Wasser nach. Die Gesammtmenge der Flüssigkeit betrage etwa 200 CC. Das dieselbe enthaltende Becherglas stellt man auf ein Blatt weisses Papier, besser noch auf einen auf weissem Papier stehenden Glasuntersatz.

Mittlerweile hat man die 30 CC. fassende, in $^1/_{10}$ CC. getheilte Gay-Lussac'sche oder Geissler'sche Bürette (§. 22. Fig. 22 und 23) bis an den Nullpunkt mit Chamäleonlösung gefüllt, von der man eine hinlängliche Quantität von vollkommen gleichmässiger Mischung und klarer Beschaffenheit vorräthig haben muss.

Man tröpfelt jetzt die Chamäleonlösung zur Eisenlösung, die man mit einem Glasstabe fortwährend umrührt. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählich langsamer. Die Flüssigkeit, welche im Beginne fast farblos war, wird nach und nach gelblich. Sobald die Tropfen langsamer verschwinden, setzt man die Chamäleonlösung sehr behutsam und in einzelnen Tropfen zu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen eine schwache, aber unverkennbare, beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt, welchen Punkt man selbst bei geringer Uebung, sehr leicht und sicher trifft. Sobald die Flüssigkeit in der Bürette hinlänglich zusammengeflossen ist, liest man ab und notirt die Zahl der verbrauchten CC. — Das Ablesen (§. 22) muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens in Betreff der $^1/_{10}$ CC. kein Zweifel herrscht.

Hat man zu 0,2 Grm. Eisen 20 bis 30 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so ist der Concentrationsgrad der letzteren für die meisten Eisenbestimmungen gerade recht, — hat man viel weniger gebraucht, so ist die Lösung zu concentrirt. Man bringt daher den ganzen Vorrath durch Zugiessen einer entsprechenden Wassermenge zum annähernd richtigen Concentrationsgrad und wiederholt den vorher beschriebenen Versuch mit einer neuen Menge Eisen. — Hat man zu 0,2 Eisen viel mehr als 30 CC. Chamäleonlösung verwandt, so ist die Lösung zwar nicht unbrauchbar, aber das Arbeiten damit wird in dem Maasse langwieriger und unbequemer, als ihr Concentrationsgrad von dem oben angegebenen abweicht.

Nachdem der Versuch mit der Chamäleonlösung von annähernd richtiger Concentration beendigt ist, berechnet man, welche Menge Eisen sich mit 100 CC. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd überführen lässt. Es geschieht durch einen einfachen Regel-de-Tri-Ansatz. Hätte man z. B. zu 0,210 Grm. Eisen 23,5 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so wird derselbe also:

$$23{,}5 \text{ CC.} : 0{,}210 \text{ Grm.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$$
$$x = 0{,}8936 \text{ Grm.}$$

Da von der Richtigkeit der Titre-Stellung die Genauigkeit aller mit der Chamäleonlösung vorzunehmenden Bestimmungen abhängt, so lasse man es bei einem Versuche nicht bewenden, sondern wiederhole denselben noch einmal.

Da endlich auch der reinste Eisendraht nicht aus chemisch reinem Eisen besteht, sondern etwas Kohlenstoff enthält, so kann man bei Analysen, bei welchen es sich um einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit handelt, die abgewogene Eisendrahtmenge dadurch auf reines Eisen reduciren, dass man sie mit 0,997 multiplicirt. Man geht dabei von der durchschnitt-

lich richtigen Voraussetzung aus, dass der Draht 0,3 Proc. fremde Bestandtheile enthalte.

Stimmen bei der Titre-Stellung die Resultate in der Art überein, dass die Eisenmengen, welche 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen, bei einer Quantität von etwa 1 Gramm nur um 1 bis 3 Milligramme von einander abweichen, so sind die Resultate vollkommen befriedigend. Ist die Differenz bedeutend grösser, so ist es nothwendig, noch einen dritten Versuch anzustellen.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann man zum Auflösen des Eisens auch verdünnte Salzsäure anwenden, doch muss man dann um so vorsichtiger sein, dass die Lösung beim Titriren nicht zu concentrirt und nicht warm sei, sonst entwickelt sich Chlor und der Versuch wird weniger genau. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, wird trüb und setzt einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd und Eisenoxyd) ab. Diese Erscheinungen können auch dann eintreten, wenn man die Chamäleonlösung zu rasch oder bei mangelnder Bewegung der Eisenlösung zusetzt. Es ist am besten, Versuche, bei denen sich solche Abnormitäten gezeigt haben, zu verwerfen. — Der Umstand, dass die durch den letzten Tropfen geröthete Lösung sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, darf nicht befremden; es geschieht dies stets, denn eine verdünnte Lösung von freier Uebermangansäure hält sich nicht lange unzersetzt.

bb. Titrirung auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon. Man wägt von dem nach §. 65. 4. dargestellten reinen Salze, nachdem man die Krystalle zerrieben und zwischen glattem Fliesspapier gepresst hat, etwa 1,4 Gramm aufs Genaueste ab, löst sie in etwa 200 CC. destillirtem Wasser, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu und verfährt im Uebrigen wie in aa.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon genau $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen enthält, so wird die zur Feststellung des Wirkungswerthes von 100 CC. Chamäleonlösung erforderliche Rechnung sehr einfach. Hätten wir z. B. zu 1,400 Gramm des Eisensalzes 25 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so würde sie also

$$\frac{1,4}{7} = 0,2$$
$$25 : 0,2 = 100 : x$$
$$x = 0,8$$

War das Salz unrein, enthielt es z. B. dem Eisenoxydul isomorphe Basen (Manganoxydul, Magnesia etc.), oder war es oxydhaltig oder feucht, so erhält man den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch, weil man alsdann in der Salzmenge, deren Beziehung zur Chamäleonlösung festgestellt worden ist, einen höheren Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisengehalt voraussetzt, als solcher in Wirklichkeit vorhanden ist.

cc. Titrirung auf Oxalsäure. Die Grundlage dieses Verfahrens ist folgende:

Tröpfelt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten warmen Auflösung von Oxalsäure Chamäleonlösung, so oxydirt die frei werdende Uebermangansäure die Oxalsäure sofort zu Kohlensäure ($5\,C_2O_3 + 3\,SO_3 + KO, Mn_2O_7 = 10\,CO_2 + 2\,MnO, SO_3 + KO, SO_3$) Zur Oxydation von 1 Aeq. Oxalsäure (einbasisch gedacht) und 2 Aeq. Eisen (im Zustande des Oxyduls) sind somit gleiche Mengen Uebermangansäure erforderlich, und es entsprechen demnach in dieser ihrer Beziehung zu Uebermangansäure 63 Theile (1 Aeq.) krystallisirte Oxalsäure 56 Theilen (2 Aeq.) Eisen.

Durch Auflösen von 6,3 Gramm reiner krystallisirter Oxalsäure (§. 65. 1.) oder 4,5 Gramm reinem, bei 100° C. getrockneten Oxalsäurehydrat in Wasser zu 1 Liter Lösung erhält man Zehntel-Normaloxalsäurelösung, welche für vorliegende Zwecke gerade geeignet ist. Man bringt 50 CC. derselben, entsprechend 0,315 Gramm krystallisirter Oxalsäure oder 0,28 Gramm Eisen in ein Becherglas, verdünnt mit ungefähr 100 CC. Wasser, fügt 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60° C. Man stellt jetzt das Becherglas auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu. Wenn man genau nach Angabe verfährt, verschwinden die rothen Tropfen im Anfange nicht sehr schnell, später aber, wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, längere Zeit hindurch augenblicklich, ohne dass sich der mindeste Chlorgeruch*) wahrnehmen lässt. Sobald die Tropfen anfangen langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, und es gelingt alsdann sehr leicht, die Endreaction, welche in der farblosen Flüssigkeit besonders schön eintritt, durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung hervorzurufen. Die verbrauchten Cubikcentimeter derselben entsprechen 0,28 Gramm Eisen.

War die Oxalsäure nicht vollkommen trocken oder nicht ganz rein, so findet man natürlicherweise den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch. — Anstatt reiner Oxalsäure kann man auch (nach Saint-Gilles Vorschlag) krystallisirtes oxalsaures Ammon (NH_4O, C_2O_3 + aq.) anwenden. Dasselbe ist leicht rein darzustellen, hält sich gut und lässt sich genau abwägen. Es ist jedoch nicht räthlich, eine Normallösung dieses Salzes vorräthig zu halten, da dieselbe zum Schimmeln geneigt ist. 71 Thle. des krystallisirten Salzes entsprechen 56 Thln. Eisen.

Von diesen drei Methoden, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, ist die erste die ursprünglich von Marguerite angegebene. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon hat Fr. Mohr, die Oxalsäure Hempel zuerst angewandt. Alle drei Verfahrungsweisen liefern, wenn genau gearbeitet wird und die Präparate absolut rein und trocken sind, gute und übereinstimmende Resultate.

Für mich ist die erste Methode die beruhigendste, weil sie die un-

*) Die Lösung des übermangansauren Kalis enthält oft viel Chlorkalium.

mittelbarste ist und weil man höchstens darüber im Zweifel sein kann, ob die Voraussetzung, der Draht enthalte 99,7 Proc. Eisen, auch ganz richtig sei, ein Zweifel, der aber nicht sehr belangreich ist, denn um mehr als $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ Proc. wird man sich hierbei nie irren. Die Anwendung der beiden anderen Methoden ist aber, wie leicht ersichtlich, etwas bequemer, weil man bei Benutzung der zweiten das Lösen des Eisens etc. spart und beim Gebrauch der dritten gar nicht zu wägen braucht. — Dieser Vorzug, welcher früher, als man die unreine Chamäleonlösung bei jeder Versuchsreihe neu titriren musste, von Belang war, verdient jetzt, da der Titre der reinen Chamäleonlösung constant bleibt, kaum mehr Erwähnung.

Hat man sehr verdünnte Eisenlösungen zu prüfen, z. B. eisenhaltige Mineralwasser, deren Gehalt an Eisenoxydul man durch directe Oxydation mit Chamäleonlösung sehr annähernd und überaus rasch bestimmen kann, so muss man sich einer ganz verdünnten Chamäleonlösung bedienen, z. B. einer solchen, von welcher 100 CC. 0,1 Grm. Eisen entsprechen. Der Wirkungswerth derselben ist mit entsprechend kleinen Mengen von Eisen, schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder Oxalsäure direct festzustellen.

Bei solchen Titrirungen kommt der Umstand, dass zum Färben von reinem angesäuerten Wasser eine gewisse Menge Chamäleonlösung erforderlich ist (welcher bei Verwendung concentrirterer Chamäleonlösung ohne Belang ist), schon wesentlich in Betracht, denn von einer so verdünnten Chamäleonlösung braucht man in der That eine messbare Quantität, um der anzuwendenden Wassermenge die gewünschte röthliche Färbung zu geben.

Man stellt sich daher entweder bei der Ermittelung des Titres eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung von Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon dar, welche etwa eben so viel Eisen enthält, als man bei dem zu prüfenden Mineralwasser voraussetzt, und verwendet bei Feststellung des Titres und bei der Prüfung der eisenhaltigen Flüssigkeit gleiche Volumina, — oder man ermittelt durch besondere Versuche die $^1/_{10}$ CC. Chamäleonlösung, welche erforderlich sind, um einem der beim Titriren dienenden und einem der zu prüfenden Eisenoxydullösung gleichen Volumen reinen angesäuerten Wassers die gewünschte blassrothe Färbung zu geben. Die so gefundenen $^1/_{10}$ CC. werden alsdann von den beim Titriren und Prüfen verbrauchten Raumtheilen der Chamäleonlösung abgezogen, und so die Volumina der zur Oxydation des Eisenoxyduls wirklich verwendeten Chamäleonlösung mit voller Sicherheit ermittelt.

β. Ausführung des Versuches.

Dieselbe ergibt sich aus *α.* von selbst. Man löst die auf Eisenoxydul zu prüfende Verbindung, stets am besten unter Anwendung eines Kohlensäurestromes (s. Fig. 63 auf Seite 230), in Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, verdünnt in geeigneter Weise (wenn es sich thun lässt, etwa so, dass die Lösung einer ungefähr 0,2 Grm. Eisen enthaltenden Substanz, auf etwa 200 CC. gebracht wird), setzt, wenn freie Säure in genügender

Menge noch nicht zugegen ist, ungefähr 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu, tröpfelt aus der Bürette Chamäleonlösung zu bis zur beginnenden Röthung der Flüssigkeit, und liest dann wieder ab. Da der Titre der Chamäleonlösung bekannt ist, so ergibt sich die Menge des Eisenoxyduls durch die einfachste Rechnung. — Gesetzt 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,98 Eisen, und zur Oxydation des gesuchten Eisenoxyduls waren erforderlich 25 CC., so erhalten wir den Ansatz:

$$100 : 0{,}98 = 25 : x$$
$$x = 0{,}245.$$

Somit waren 0,245 Grm. Eisen im Zustande des Oxyduls vorhanden.

Wie man zu verfahren habe, wenn die Lösung neben Eisenoxydul Oxyd enthält, wird, sofern man den Eisengehalt im Ganzen kennen lernen will, in §. 113, sofern man die Menge des Oxyds und des Oxyduls gesondert ermitteln will, im fünften Abschnitt gezeigt werden.

b. Verfahren von Penny (später empfohlen von Schabus).

Setzt man zu einer stark sauren Eisenoxydullösung zweifach chromsaures Kali, so wird das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, während die Chromsäure in Chromoxyd übergeht ($6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3$).

Löst man nun 0,1 Aeq. zweifach chromsaures Kali = 14,759 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, und 50 CC. obiger Lösung entsprechen somit 0,84 Grm. Eisen.

Man achte wohl darauf, dass das saure chromsaure Kali vollkommen rein sei, erhitze es in einem Porzellantiegel bis es eben geschmolzen ist, giesse es auf einen Porzellanscherben aus, lasse es unter dem Exsiccator erkalten, wobei es von selbst zerberstet, und wäge dann ab. — Ausser der genannten Lösung bereitet man sich auch eine zehnfach verdünnte Lösung, welche somit im Liter 0,01 Aeq. saures chromsaures Kali enthält.

Sehr zu empfehlen ist es, die fertige Lösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem man mit Hülfe derselben eine bekannte Menge zu Oxydul gelösten reinen Eisens (siehe §. 112. 2. a. α. aa.) oxydirt.

Bei der Ausführung verdünnt man die Oxydullösung hinlänglich, versetzt mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge und tröpfelt alsdann unter Umrühren die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette zu. Die fast farblose Lösung wird bald anfangs hell, allmählich dunkler chromgrün. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden feinen Glasstabes einen Tropfen heraus und vereinigt ihn mit einem Tropfen einer Lösung von Ferridcyankalium, deren man viele auf einen Porzellanteller gesprengt hat. Ist die entstehende Blaufärbung noch dunkel, so braucht man mit dem weiteren Zufügen der chromsauren Kalilösung noch nicht ängstlich zu sein, fängt sie aber an schwach zu werden, so setzt man behutsamer zu, und zuletzt prüft man nach Zusatz von je zwei oder je einem Tropfen. Sobald keine Blaufärbung mehr eintritt, ist die Oxydation beendigt. — Da die

Reaction so empfindlich ist, so lässt sich der Punkt auf einen Tropfen genau mit Leichtigkeit treffen. Während man am Anfange ganz kleine Tröpfchen der Lösung zur Prüfung verwendet (um den hierdurch entstehenden Substanzverlust möglichst gering zu machen), nimmt man zuletzt grössere Tropfen, damit man die Reaction recht deutlich sehen kann, und beobachtet erst nachdem die Tropfen einige Zeit in Berührung sind. — Die Genauigkeit der Resultate wird gesteigert, wenn man von der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali nur so lange zusetzt, bis die Oxydation fast beendigt ist, dann aber bis zum Schlusse die zehnfach verdünnte anwendet.

Bringt man von der eisenhaltigen Substanz genau 0,84 Gramm in Lösung, so geben die verbrauchten halben CC. der concentrirteren Lösung die Procente, die der verdünnteren die Zehntelprocente von im Zustande des Oxyduls vorhandenem reinen Eisen an. — Wie bei Anwesenheit von Oxyd zu verfahren ist, wird in §. 113 gesagt werden. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so kann sich braunes chromsaures Chromoxyd bilden, auf welches die Eisenoxydullösung nicht mehr desoxydirend wirkt.

Von den beiden Maassmethoden hat die erste den wesentlichen Vorzug, dass man ohne besondere Prüfung die Beendigung der Oxydation an der eintretenden Röthung der Flüssigkeit wahrnimmt, während der zweiten der zukommt, dass sich die Lösung des chromsauren Kalis billig und bequem beschaffen und unverändert aufbewahren lässt. Seit man aber Chamäleonlösung von gleichbleibendem Gehalte darzustellen weiss, ist die Eisentitrirung mit chromsaurem Kali, wenigstens in den chemischen Laboratorien, nicht mehr häufig in Gebrauch.

§. 113.

6. Eisenoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinzertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Man nimmt alsdann die Auflösung in einem Kolben vor und beschleunigt sie durch Erwärmen, welches oft viele Stunden lang fortgesetzt werden muss. Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. — In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden behandelt wie die entsprechenden Eisenoxydulverbindungen.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 81 in der Regel als solches, seltener nach Ueberführung in Eisensulfür gewogen. Es kann ausserdem mittelst indirecter Methoden und endlich, sowohl direct, als nach vorhergegange-

ner Reduction zu Oxydul, mittelst maassanalytischer Methoden bestimmt werden. — Das Ueberführen in Oxyd geschieht entweder durch Fällung als Oxydhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefeleisen, als bernsteinsaures, als basisch essigsaures oder als basisch ameisensaures Eisenoxyd vorhergeht, oder durch Glühen. — Während die Maassanalysen sowie die nur selten in Gebrauch kommenden indirecten Bestimmungsweisen in fast allen Fällen anwendbar sind, lassen sich verwandeln in

1. Eisenoxyd:

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen oder flüchtigen organischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt.

b. *Durch Fällung als Schwefeleisen:*

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd* und

d. *Durch Fällung als basisch essigsaures oder ameisensaures Eisenoxyd:*

Sämmtliche unter a. genannte Verbindungen.

e. *Durch Glühen:*

Alle Eisenoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Eisensulfür:

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. e. wird, wo sie angeht, der Schnelligkeit in der Ausführung wie auch der Genauigkeit halber, den anderen vorgezogen. Das Verfahren 1. a. ist das gebräuchlichste. Die Methoden 1. b. oder 2. dienen hauptsächlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Basen. Sie werden ferner in den Fällen angewendet, in welchen a. nicht zulässig ist, so namentlich bei Gegenwart von Zucker oder anderweitigen nichtflüchtigen organischen Substanzen, sowie zur Bestimmung des Eisenoxyds in seinen Verbindungen mit Phosphorsäure und Borsäure. — Die Methoden 1. c. und 1. d. werden lediglich bei Scheidungen angewendet. — Im chromsauren und kieselsauren Salze bestimmt man das Eisenoxyd nach §. 130 und §. 140. — Die maassanalytischen Bestimmungen des Eisenoxyds (namentlich die nach vorhergegangener Reduction zu Oxydul) sind bei technischen Untersuchungen fast ausschliesslich und auch bei wissenschaftlichen Analysen sehr häufig in Gebrauch.

1. *Bestimmung als Eisenoxyd.*

a. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Man versetzt die in einer Schale oder einem Becherglase befindliche Lösung mit Ammon im Ueberschuss, erwärmt bis fast zum Kochen, decantirt mehrmals, indem man durch ein Filter abgiesst, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet vollständig (wobei der Niederschlag ausserordentlich zusammenschwindet) und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 81. Die Methode ist frei von Fehlerquellen. — Man trage Sorge, den Niederschlag unter allen Umständen, selbst dann, wenn keine feuerbeständigen Substanzen auszuwaschen sind, vollkommen auszusüssen; denn enthält derselbe noch Salmiak, so erleidet man Verlust, indem sich Eisen als Chlorid verflüchtigt. Auch versäume man nicht, nach dem Wägen den Niederschlag oder eine Probe desselben in starker Salzsäure zu lösen, und so zu prüfen, ob das Oxyd frei von Kieselsäure ist; etwa anwesende bleibt ungelöst.

b. Durch Fällung als Schwefeleisen.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Ammon, bis alle freie Säure abgestumpft ist (bei Abwesenheit organischer nichtflüchtiger Substanzen schlägt sich hierbei ein wenig Eisenoxydhydrat nieder, was jedoch keinen Nachtheil bringt), fügt zunächst Salmiak, wenn solcher noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann farbloses oder gelbliches Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss zu, endlich Wasser, bis die Flüssigkeit in den Hals des Kolbens reicht. Man verstopft denselben und lässt ihn an einem warmen Orte stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, und die darüber stehende Flüssigkeit klar und gelblich (ohne allen Stich ins Grüne) erscheint. Man wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber Schwefelammonium zugesetzt hat. Bei dem Decantiren giesst man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Ist das Auswaschen durch Decantation beendigt, so filtrirt man erst die abgegossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. — Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erleidet man Verlust, indem sich das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul in das Filtrat kommt. Da es in diesem durch das darin vorhandene Schwefelammonium wieder niedergeschlagen wird, so färbt sich das Filtrat in solchen Fällen grünlich, und erst allmählich setzt sich darin ein schwarzer Niederschlag ab. Zusatz von Salmiak befördert dessen Abscheidung in hohem Grade.

Sobald das Auswaschen beendigt ist, bringt man, wenn man nicht vorzieht, das hydratische Schwefeleisen nach 2. als wasserfreies Eisensulfür zu wägen, den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwas Wasser und fügt alsdann Salzsäure hinzu, bis alles Schwefeleisen gelöst ist. Man erwärmt nunmehr, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt in einen Kolben, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus, erwärmt das Filtrat mit Salpetersäure (§. 112. 1.) bis zur erfolgten Oxydation und fällt endlich mit Ammon nach a.

Enthält eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd-Alkali einen bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, so wird, nach Blumenau, die Fällung des Eisens als Schwefeleisen mehr oder weniger verhindert. Man hat daher in solchem Falle die Flüssigkeit mittelst einer Säure fast zu neutralisiren, bevor man mit Schwefelammonium fällt.

c. Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Eisenoxydlösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammon, bis sich ein kleiner Theil des Eisens als Oxydhydrat niedergeschlagen hat, und erwärmt alsdann gelinde, um zu sehen, ob der Niederschlag wieder gelöst wird oder nicht. Wird er gelöst, so fügt man von Neuem einige Tropfen verdünnten Ammons zu und verfährt auf dieselbe Weise, wird er nicht gelöst und zeigt die Flüssigkeit noch braunrothe Farbe, so sind die zur weiteren Fällung erforderlichen Bedingungen erfüllt; ist hingegen die Flüssigkeit farblos, so ist zuviel Ammon hinzugefügt worden, daher man behutsam wieder zuerst etwas Salzsäure, dann neuerdings Ammon hinzusetzt, bis der bezeichnete Punkt erreicht ist. Man fügt alsdann eine ganz neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammon hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde, lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, zuletzt mit warmer Ammonflüssigkeit aus, wodurch der Niederschlag, indem es seine Säure grösstentheils verliert, dunkler wird, trocknet endlich das Filter im Trichter und führt den Niederschlag durch Glühen (§. 53) in Eisenoxyd über. — Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammon hat zum Zweck, einen Theil der Säure zu entfernen, da im anderen Falle, wenn man das nur mit Wasser ausgewaschene Salz glüht, leicht ein Theil des Eisenoxyds reducirt wird. Fürchtet man, dass dies geschehen sei, so dampft man etwas Salpetersäure über dem Niederschlag ab und glüht nochmals. Eigenschaften der Niederschläge §. 81. Die Resultate sind genau.

d. Durch Fällung als basisch essigsaures Eisenoxyd.

Die in einem Kolben befindliche hinlänglich verdünnte Eisenoxydlösung versetzt man, sofern sie viel freie Säure enthält, mit kohlensaurem Natron oder Ammon, bis dieselbe grösstentheils neutralisirt ist, fügt alsdann zu der noch klaren, aber schon tief roth gefärbten Lösung neutrales essigsaures Natron oder neutrales essigsaures Ammon in einigem Ueberschuss und erhitzt zum Kochen, bis sich — wenn man das Kochen unterbricht — der entstandene Niederschlag klar absetzt. Man wäscht denselben mehrmals durch Auskochen und Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon zusetzt, trocknet, glüht (§. 53) und wägt das erhaltene Oxyd. Man kann der Vorsicht halber prüfen, ob dasselbe nach Zusatz von etwas Salpetersäure, nach dem Eindampfen und Glühen sein Gewicht nicht ver-

ändert. Mit wenig Wasser übergossen darf es keine alkalische Reaction zeigen. — Resultate genau. — Oefters zieht man es vor, den Niederschlag von basisch essigsaurem Eisenoxyd wieder in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach a. zu fällen. — Statt der essigsauren Salze lassen sich mit bestem Erfolge auch die entsprechenden ameisensauren anwenden (§. 82. e. und f.).

e. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmählich möglichst stark, bis das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt.

2. *Bestimmung als wasserfreies Eisensulfür.*

Die Bestimmung des nach 1. b. gefällten hydratischen Schwefeleisens kann auch sehr gut dadurch ausgeführt werden, dass man dasselbe in wasserfreies Eisensulfür überführt. Man verfährt wie bei Zink (§. 108. 2.). Die Glühhitze, welcher man zuletzt das Eisensulfür im Wasserstoffstrome aussetzt, sei nicht zu schwach, da dasselbe weiteren Schwefel ziemlich fest zurückhält. Ich empfehle daher auch, den Rückstand nach dem ersten Wägen nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen und wieder zu wägen. Ob sich das hydratische Schwefeleisen beim Trocknen oxydirt hat oder nicht, ist gleichgültig. — Auf dieselbe Art kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden, nachdem man sie vorher durch Glühen im Porzellantiegel entwässert hat (H. Rose*). Die von Oesten erhaltenen, von H. Rose angeführten, sowie die in meinem Laboratorium erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend (Anal. Belege Nro. 78).

3. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

a. Nach vorhergegangener Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die hier zu besprechenden Methoden beruhen, wie schon die Ueberschrift besagt, darauf, dass man das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und dessen Menge bestimmt. Wir haben daher hier nur die Reduction der Oxydlösung zu besprechen, denn das Uebrige wurde bereits beim Eisenoxydul (§. 112) auseinandergesetzt.

Zur Reduction des Eisenoxyds lassen sich eine Menge reducirender Substanzen anwenden (Zink, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.), aber nur die bewähren sich dauernd, bei denen ein zugefügter Ueberschuss keinen Nachtheil bringt. Muss ein solcher sehr sorgfältig vermieden oder mühsam wieder entfernt werden, so wird dadurch die Methode umständlicher und leicht weniger genau. Aus diesem Grunde verdient das Zink, obgleich es nicht sehr rasch wirkt, unbedingt den Vorzug vor den übrigen Reductionsmitteln.

*) Pogg. Annal. 110. 126.

Man erhitzt die von Salpetersäure freie salzsaure oder schwefelsaure Lösung, in der ein mässiger Ueberschuss von Säure vorhanden sein muss, in einem langhalsigen, schief liegenden kleinen Kolben, und wirft Stückchen eisenfreies Zink (§. 60) hinein; durch den Kolben leitet man einen langsamen Strom von Kohlensäure (Fig. 63, Seite 230). Es beginnt sofort Wasserstoffentwickelung, und die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer, als das Oxyd in Oxydul übergeht; die Einwirkung unterstützt man durch mässiges Erhitzen, auch fügt man, wenn nöthig, noch etwas Zink hinzu. Sobald die heisse Lösung vollständig entfärbt ist (eine kalte Lösung lässt, da die Farbe des Eisenchlorids hauptsächlich in der Hitze scharf hervortritt, eine weniger genaue Beurtheilung zu), lässt man im Kohlensäurestrom vollständig erkalten, wobei man den Kolben in kaltes Wasser tauchen kann, verdünnt den Inhalt mit Wasser, spült ihn vorsichtig und unter Zurücklassung etwa ungelösten Zinks, auch unter möglichst vollständiger Zurücklassung etwa aus dem Zinke ausgeschiedener Bleiflocken, in ein Becherglas, spült mit Wasser wiederholt nach und verfährt im Uebrigen nach §. 112. 2. α. β. (Seite 234). — Enthält die Lösung durch Zink fällbare Metalle, so scheiden diese sich ab, und man ist alsdann zuweilen genöthigt, zu filtriren. In dem Falle erhitze man das Filtrat nochmals mit Zink, bevor man titrirt. — Sollte man sich eisenfreies Zink nicht verschaffen können, so bestimme man die Menge des im Zink enthaltenen Eisens, wende gewogene Mengen Zink zur Reduction an und bringe deren bekannten Eisengehalt in Abzug.

Liegen feste Eisenoxydverbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, schon bei deren Lösung in Salzsäure Zink zuzusetzen. Die Lösung wird dadurch erleichtert und beschleunigt (O. L. Erdmann*).

In Betreff der Reduction einer Eisenchloridlösung durch Zinnchlorür vergleiche b.

b. Ohne vorhergegangene Reduction zu Oxydul.

Die hierher gehörenden Methoden beruhen alle darauf, dass man zu der alles Eisen als Oxyd enthaltenden Lösung ein Reductionsmittel hinzufügt, bis das Oxyd in Oxydul übergeführt ist, und die Menge des hierzu nöthigen Reductionsmittels direct oder indirect bestimmt.

Von den vielerlei in dieser Richtung gemachten Vorschlägen habe ich keinen einzigen wirklich praktisch gefunden, weder die älteren noch die neuerdings von Fr. Mohr**) gemachten***).

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 176. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 113. 257.

***) Ich erwähne in Betreff der letzteren nur kurz, dass a. Rhodankalium, mit Eisenchlorid und Salzsäure gekocht, schon an und für sich eine Reduction des Eisenoxyds herbeiführt, also nicht als Indicator bei einer Methode dienen kann, bei der Eisenchlorid in Siedhitze durch Zinnchlorür reducirt werden soll; — b. dass Titrirungen bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wobei Jodamylum als Indicator dient und bei denen man gegen Ende vor Zusatz eines jeden weiteren Tropfens der reducirenden Flüssigkeit mehrere Minuten warten muss, ob die verschwundene Blaufärbung wieder eintritt, wenn sie auch, wie dies hier der Fall, brauchbare Resultate liefern können, doch wahrlich nicht zu den bequemen und empfehlenswerthen gehören.

Brauchbar erscheint mir nur folgende Modification der vielen auf der Anwendung des Zinnchlorürs beruhenden Methoden.

Man gebraucht dazu:

a. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Man stelle dieselbe dar, indem man 10,03 Grm. feinen Clavierdraht, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schiefliegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, den Chlorüberschuss durch längeres gelindes Kochen vollständig entfernt und die Lösung schliesslich auf 1 Liter verdünnt.

b. Eine klare Lösung von Zinnchlorür. Ihre Concentration sei der Art, dass man mit einem Volum derselben etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Volum der Eisenchloridlösung reduciren kann.

c. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,005 Grm. Jod in 1 CC. enthält. Genau braucht der Jodgehalt derselben nicht bekannt zu sein.

Die Operationen folgen sich nun, wie nachstehend angegeben.

1. Man messe 1 oder 2 CC. der Zinnchlorürlösung ab, füge etwas Stärkekleister, dann von der Jodlösung zu, bis die Flüssigkeit bleibend blau wird. Das verbrauchte Quantum notirt man. Zu 1 CC. Zinnchlorürlösung wird man etwa 2 bis 4 CC. Jodlösung gebrauchen*).

2. Man misst 10 CC. der Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt den kleinen die Flüssigkeit enthaltenden Kolben, am besten auf einer Eisenplatte, bis sein Inhalt zum Sieden kommt. Man setzt alsdann von der Zinnchlorürlösung anfangs grössere, allmählich kleinere Mengen in entsprechenden Zeitabschnitten aus einer Bürette zu, während man die Flüssigkeit stets in gelindem Sieden erhält. Die gelbe Farbe wird in dem Maasse heller, als die Reduction fortschreitet. Gegen Ende setzt man die Zinnchlorürlösung tropfenweise zu und gestattet derselben genügende Zeit zur Einwirkung. Es gelingt so leicht, den Punkt der gänzlichen Reduction zu treffen, denn der Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose lässt sich gut erkennen. — Man kühlt nun den Inhalt des Kölbchens ab, fügt etwas Stärkekleister und dann aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung zu, bis bleibende Bläuung eintritt. Die Menge der verbrauchten Jodlösung gibt nach dem aus 1. bekannten Verhältniss die Quantität der im Ueberschuss zugesetzten Zinnchlorürlösung an**).

*) Die Menge der Jodlösung, welche man hierbei verbraucht, ist etwas verschieden, je nachdem man der Zinnchlorürlösung eine grössere oder kleinere Menge Salzsäure zusetzt. Die Abweichungen sind aber so unbedeutend (analyt. Belege Nr. 79), dass sie bei der in Rede stehenden Methode, bei welcher stets nur ganz kleine Zinnchlorürüberschüsse zu bestimmen sind, ohne irgend nennenswerthen Einfluss auf das Resultat bleiben.

**) Hat man zuletzt die Zinnchlorürlösung sehr vorsichtig zugesetzt, so ist, namentlich wenn man mit concentrirteren Lösungen gearbeitet hat, oft kein bestimmbarer Ueberschuss von Zinnchlorür in Lösung. In anderen Fällen aber findet sich ein solcher. Um der Methode wirklich Sicherheit zu geben, halte ich es daher für unerlässlich, nach angegebener Art auf einen Ueberschuss von Zinnchlorür zu prüfen und eventuell solchen zu bestimmen.

Zieht man letztere von der im Ganzen verbrauchten Zinnchlorürlösung ab, so erfährt man die Menge derselben, welche erforderlich ist, um 0,1 Eisen aus Oxyd in Oxydul überzuführen.

3. Nachdem man nun den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung kennen gelernt hat, kann man mit derselben unbekannte Eisenmengen ermitteln, indem man diese in salzsaure Lösung bringt, etwaiges Chlorür nach einer der §. 112. 1. a. oder c. genannten Methoden in Chlorid verwandelt, aus der Lösung jede Spur freien Chlors entfernt, schliesslich auf die hinlänglich concentrirte Eisenchloridlösung die Zinnchlorürlösung genau nach der in 2. beschriebenen Methode bis zur Entfärbung einwirken lässt und einen etwaigen Zinnchlorürüberschuss mit Jodlösung ermittelt. Aus dem Volum der zur Reduction verbrauchten Zinnchlorürlösung ergibt sich alsdann der Eisengehalt durch eine einfache Regel-de-tri-Rechnung. Gesetzt 15 CC. der Zinnchlorürlösung entsprechen 0,1 Grm. Eisen (d. h. sind hinlänglich, um 0,1 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls überzuführen), und zur Reduction der unbekannten Menge Eisenoxyd habe man 12 CC. Zinnchlorür gebraucht, so enthält letztere 0,08 Grm. Eisen, denn

$$15 : 0{,}10 = 12 : 0{,}08.$$

Die Methode liefert durchaus befriedigende Resultate, vergl. analyt. Belege Nr. 80. Da aber der Titre der Zinnchlorürlösung nicht lange unverändert bleibt, somit vor jeder neuen Versuchsreihe bestimmt werden muss, so wird der beschriebenen Methode nur in besonderen Fällen der Vorzug vor der in 3. a. mitgetheilten zu geben sein.

Anhang zu den §§. 112 und 113.

Ausser den in den §§. 112 und 113 beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Eisens sind noch viele andere, namentlich indirecte Methoden theils früher, theils in neuerer Zeit vorgeschlagen worden. Da dieselben vor den ausführlich mitgetheilten entweder keine Vorzüge bieten oder nur beschränkte Anwendung finden können, so sehe ich davon ab, dieselben ausführlich zu beschreiben, und beschränke mich darauf, die wichtigsten derselben ganz kurz mitzutheilen.

1. Methode von Fuchs*). Man kocht die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie Lösung mit gewogenen Streifen metallischen Kupfers, bis die Lösung hellgrün geworden, und bestimmt die Eisenmenge aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ($Fe_2Cl_3 + 2\,Cu = 2\,FeCl + Cu_2Cl$). Die Methode liefert nur bei sehr sorgfältiger Abschliessung der Luft befriedigende Resultate. Die Umstände, unter welchen sie am besten gelingt, sind

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

in neuerer Zeit von J. Löwe und von König studirt worden, und sollen dieselben im speciellen Theile bei der „Analyse der Eisenerze" ausführlich mitgetheilt werden.

2. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende, von Metallen der fünften und sechsten Gruppe, sowie von anderen Schwefelwasserstoff zersetzenden Substanzen freie Lösung mit einem Ueberschuss von klarem Schwefelwasserstoffwasser unter Vermeidung alles Erwärmens, bestimmt den nach einigen Tagen abgeschiedenen Schwefel und berechnet daraus das Eisenoxyd nach der Formel ($Fe_2O_3 + HS = 2FeO + HO + S$) (H. Rose). — Resultate genau, vergleiche auch Delffs*).

3. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und bestimmt das ausgeschiedene reducirte Gold. $6FeCl + AuCl_3 = 3Fe_2Cl_3 + Au$ (H. Rose).

§. 114.

Anhang zur vierten Gruppe.

7. Uranoxyd.

Enthält die Verbindung, in welcher das Uranoxyd bestimmt werden soll, keine anderweitige feuerbeständige Substanz, so lässt sich dieselbe häufig durch blosses Glühen in Oxyduloxyd (UrO, Ur_2O_3) verwandeln. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringe man zuletzt kleine Mengen von kohlensaurem Ammon in den Tiegel.

Lässt sich diese Methode nicht anwenden, so fällt man die Uranlösung (welche — wenn sie Oxydul enthält — erst mit Salpetersäure zu erwärmen ist, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen ist) mit Ammon. Der entstehende gelbe Niederschlag, wasserhaltiges Uranoxyd-Ammon, wird — um milchiges Durchlaufen zu vermeiden — mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak ausgewaschen. Nach dem Trocknen glüht man denselben nach §. 53. Um sicher zu sein, reines Oxyduloxyd zu erhalten, glüht man den Tiegel längere Zeit schief liegend und unbedeckt, bedeckt ihn dann noch während des Glühens, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt (H. Rose).

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, andere Basen (alkalische Erden, selbst Alkalien), so fällt das Uranoxydammon nicht frei von denselben nieder. Man hat daher die Maassregeln anzuwenden, welche im fünften Abschnitte beschrieben werden sollen.

Eine gute Controle der Reinheit des Uranoxyduloxyds liefert seine Reduction zu Uranoxydul (UrO). Man vollbringt dieselbe in der beim Kobalt (§. 111. 1.) beschriebenen Weise mittelst Wasserstoffgases. Durch starkes Glühen benimmt man dem Oxydul die Eigenschaft, sich an der

*) Chem. Centralblatt 1856. 839.

Luft zu entzünden. — Von Phosphorsäure lässt sich das Uranoxyd trennen, indem man die Verbindung mit Cyankalium und kohlensaurem Natron schmelzt. Beim Auslaugen erhält man die Phosphorsäure in Lösung, während das Uran als Oxydul zurückbleibt. Knop und Arendt*) bedienten sich dieser Methode.

Das Uranoxyduloxyd, welches im Aeq. = 210,2 enthält 178,2 Uran und 32 Sauerstoff, besteht in 100 Thln. aus 84,77 Ur und 15,23 O, — das Uranoxydul besteht im Aeq. = 67,4 aus 59,4 Ur und 8 O, oder in 100 Thln. aus 88,13 Ur und 11,87 O.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, (Palladiumoxydul).

§. 115.

1. Silberoxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirtere Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem Kolben vor. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in denselben enthaltene Silber in Lösung zu bringen, üdergiesst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines Zink oder Eisen darauf und setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, die genannten Verbindungen in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 82 als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber* oder *im metallischen Zustande* bestimmt werden. Ausserdem wendet man häufig zu seiner Bestimmung maassanalytische Methoden an.

Man kann verwandeln in:

*) Chem. Centralblatt 1856, p. 773.

1. Chlorsilber:
 Alle Silberverbindungen ohne Ausnahme.
2. Schwefelsilber, 3. Cyansilber:
 Alle in Wasser oder Salpetersäure löslichen Silberverbindungen.
4. Metallisches Silber:
 Silberoxyd und einige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säuren, ferner die Salze mit organischen Säuren, endlich Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber.

Die Methode 4. wird, wo sie angeht, als die bequemste gern angewendet. Die Methode 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens nur bei Scheidungen des Silberoxyds von anderen Basen.

Die Bestimmung des Silbers mittelst Maassanalyse nach der Gay-Lussac'schen Methode ist die in den Münzstätten gebräuchliche. — Die maassanalytische Methode von Pisani eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen. Die Bestimmung des Silbers durch Cupellation wird im speciellen Theile bei der Analyse des Bleiglanzes beschrieben werden.

1. *Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.*

a. Auf nassem Wege.

Um das Silber als Chlorsilber zu bestimmen, kann man dieses von der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, entweder durch Filtration oder aber durch Decantation trennen. Das letztere Verfahren ist bei grösseren Mengen des Niederschlages, das erstere bei geringeren vorzuziehen. Bei beiden Methoden ist die Einwirkung zerstreuten Lichtes auf das Chlorsilber möglichst, die directen Sonnenlichtes aber ganz und gar zu vermeiden.

α. Bestimmung durch Decantation. — Man bringt die mässig verdünnte Silberlösung in einen hohen Kolben mit langem Halse und enger Mündung, fügt etwas Salpetersäure zu, erwärmt auf etwa 60° C., setzt vorsichtig so viel Salzsäure zu, dass noch Silber unausgefällt bleibt und das Chlorsilber sich in Folge dessen in grösseren Flocken ausscheidet. Nachdem diese bei mässigem Bewegen der Flüssigkeit sich gebildet haben, fügt man vorsichtig mehr Salzsäure zu, bis die letzten Tropfen keinen Niederschlag mehr geben (ein grösserer Ueberschuss ist, da Salzsäure sehr geringe Spuren von Chlorsilber löst, zu vermeiden), verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem ganz glatten Korke (besser mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen) und schüttelt so lange mit Heftigkeit, bis sich das gefällte Chlorsilber in zusammenhängende Klumpen vereinigt hat und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar geworden ist. Man reinigt alsdann den Hals des Kolbens von anhängendem Chlorsilber durch Aufschwenken der klaren Flüssigkeit, spült die letzten Theilchen mit der Spritzflasche hinunter und stellt den Kolben 12 Stunden ruhig an einen dunkeln, nicht erwärmten Ort. Der Niederschlag wird sich nach dieser Zeit vollkommen abgesetzt haben und die Flüssigkeit klar erscheinen.

Letztere wird nun langsam und vorsichtig, so dass kein Theilchen des Niederschlages mit herausgerissen wird, so weit wie möglich in ein Becherglas abgegossen, das Chlorsilber aber behutsam in einen gewogenen Porzellantiegel mit glatten und steilen Wänden herausgespült. Die allerletzten Theilchen bringt man auf die Weise heraus, dass man in den Kolben wenig Wasser bringt und mittelst desselben, während man die mit dem Finger zu verschliessende Oeffnung nach unten kehrt, die Wandungen vollständig abspült. Die Chlorsilbertheilchen sammeln sich alsdann im Hals und können leicht in den Tiegel gebracht werden, wenn man die Mündung des Kolbens dicht über den Tiegel hält und die Flüssigkeit ausfliessen lässt. Auch eine Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl (§. 46) kann mit Vortheil angewandt werden. — Wenn sich das Chlorsilber in dem Tiegel vollständig abgesetzt hat, was durch Erhitzung im Wasserbade sehr beschleunigt wird, giesst man die überstehende klare Flüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes in das nämliche Becherglas ab, in welchem sich die erst abgegossene befindet, übergiesst das Chlorsilber mit ein paar Tropfen Salpetersäure, dann mit heissem destillirten Wasser, lässt wieder klar absitzen, giesst neuerdings ab und wäscht auf diese Art so lange aus, bis eine Probe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr gibt. Man entfernt alsdann die Flüssigkeit so vollständig als möglich mittelst einer Pipette oder auch durch behutsames Abgiessen, trocknet das Chlorsilber im Wasserbade völlig aus, erhitzt es behutsam bei anfangs ganz gelinder, zuletzt verstärkter Hitze über der Lampe, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction reinigt, trocknet und wägt man den Tiegel, wenn dies anfangs noch nicht geschehen ist.

Im Falle die von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeiten nicht absolut klar sein sollten, lässt man sie kalt stehen, bis sich die Chlorsilbertheilchen vollständig abgesetzt haben (was unter solchen Umständen oft erst nach vielen Stunden der Fall ist), giesst die klare Flüssigkeit ab, vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmasse des Chlorsilbers, wäscht aus und verfährt wie oben, oder — und diese Methode führt rascher zum Ziele — man sammelt die kleine Menge des Niederschlages auf einem Filterchen, verfährt damit nach *β.* und addirt die nachträglich erhaltene kleine Quantität Chlorsilber zur Hauptmenge.

β. Bestimmung durch Filtration. — Man verfährt in Bezug auf die Art des Fällens und Absitzenlassens wie in *α.*, giesst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuerst mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet scharf, bringt den

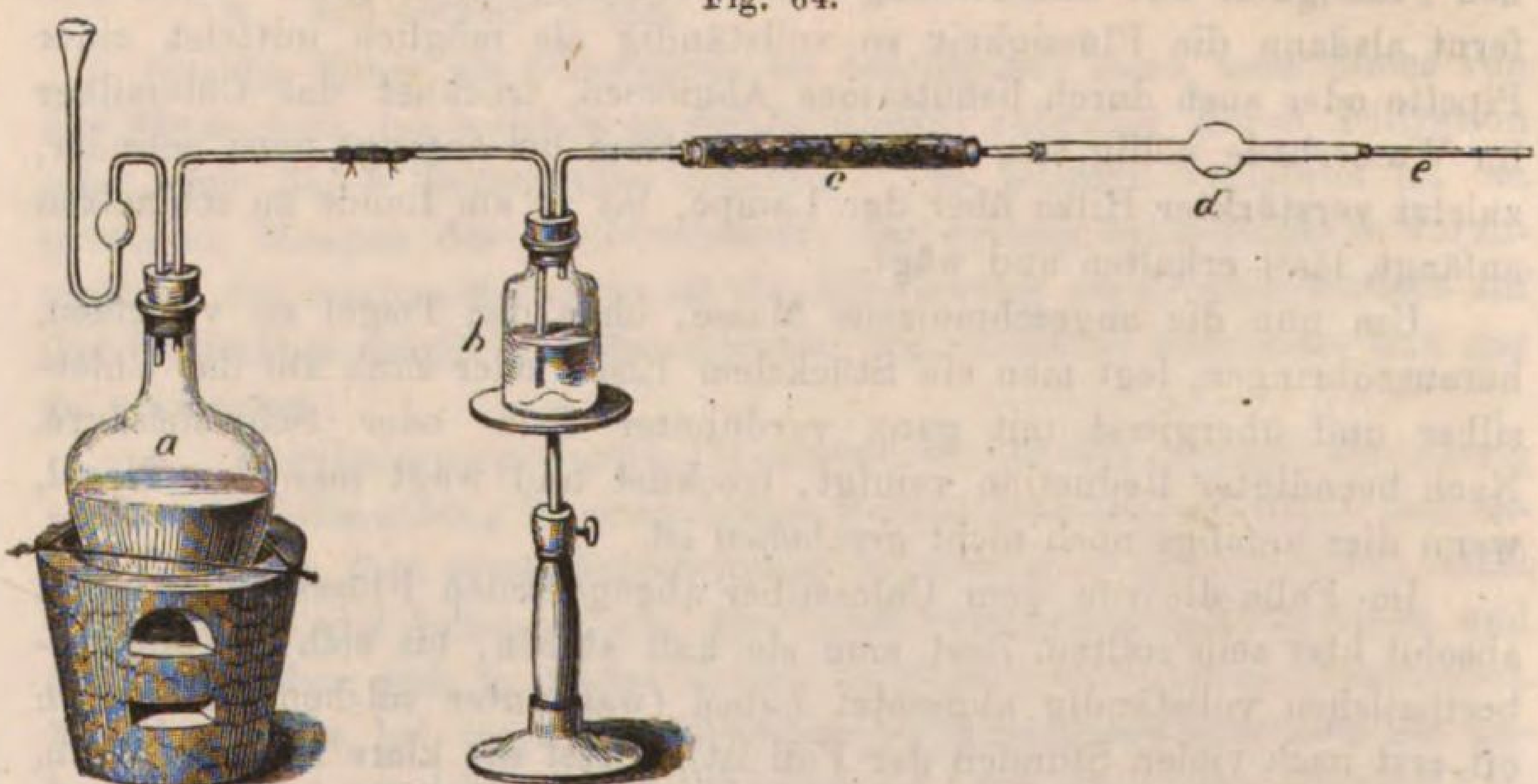
Inhalt des Filters so vollständig als möglich in einen kleinen Porzellantiegel und verbrennt das Filter auf dem Deckel desselben. Da sich hierbei stets etwas Chlorsilber reducirt, so bringt man die silberhaltige Filterasche zu dem Chlorsilber in den Tiegel, setzt 2 oder 3 Tropfen verdünnte Salpetersäure zu, erwärmt eine Zeit lang, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, dampft ab, trocknet, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 82. Beide Methoden geben sehr genaue Resultate, sofern nicht etwa grössere Mengen solcher Salze zugegen sind, in deren Lösungen das Chlorsilber etwas löslich ist, vgl. §. 82. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, ist es zweckmässig, die klaren Filtrate mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, bevor man sie weggiesst.

b. Auf trockenem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jodsilbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelröhre, schmelzt sie darin, wägt und leitet reines und trockenes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat gibt man

Fig. 64.



folgende Einrichtung: *a* ist ein Chlorentwickelungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelröhre, *e* führt das entweichende Chlor ins Freie oder in Kalkmilch. Wenn die Chlorentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und

wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch für die gewöhnlichen Fälle beendigt. Soll der höchste Grad der Genauigkeit erreicht werden, so erhitzt man das Chlorsilber nochmals zum Schmelzen, während man — um die vom geschmolzenen Chlorsilber absorbirten Spuren Chlor auszutreiben — einen langsamen Strom reinen, trockenen, kohlensauren Gases durch die Röhre leitet. Nachdem solche erkaltet ist, hält man sie, um die Kohlensäure durch Luft zu verdrängen, eine Zeit lang schief und wägt schliesslich.

2. *Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.*

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen. Soll es mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen; bei grösseren Quantitäten leitet man in die mässig verdünnte, nicht zu saure Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Nach erfolgter Ausfällung und nachdem sich bei Luftabschluss das Schwefelsilber vollständig abgesetzt hat, bringt man dasselbe auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. Diese Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und dieselbe schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfallen würde.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit demselben kein Schwefel niedergeschlagen hat, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Untersalpetersäure, Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz vorhanden gewesen wäre. Im Falle nun der Niederschlag beigemengten Schwefel enthält, ist es am einfachsten, denselben nach H. Rose's Vorschlag*) in metallisches Silber zu verwandeln. Man bringt ihn zu dem Ende in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt die Filterasche hinzu und erhitzt im Wasserstoffstrome zum Rothglühen, indem man sich des in §. 108 beschriebenen Apparates (Fig. 61 und 62) bedient. — Resultate genau.

Sollte der fragliche Apparat nicht zu Gebote stehen, so spritze man das schwefelhaltige Schwefelsilber nach völligem Auswaschen vorsichtig und ohne das gewogene Filter zu verletzen in eine Porzellanschale, erhitze es ein bis zwei Mal mit einer mässig starken Lösung von reinem schwefligsauren Natron, bringe das nunmehr von beigemengtem Schwefel befreite Schwefelsilber wieder auf dasselbe Filter, wasche gut aus, trockne und wäge (J. Löwe**); oder man behandle das Schwefelsilber

*) Pogg. Annal. 110. 139. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73.

sammt der Asche des Filters mit mässig verdünnter chlorfreier Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrire, wasche gut aus und verfahre nach 1.

3. *Bestimmung des Silbers als Cyansilber.*

Man versetzt die neutrale oder saure Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. — Die Resultate sind genau.

4. *Bestimmung des Silbers als metallisches Silber.*

Hat man Silberoxyd, kohlensaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmässig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 82. Die Methode gibt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht selten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlengehaltes des reducirten Silbers.

Will man Chlor-, Jod-, Brom- oder Schwefelsilber behufs ihrer Analyse in metallisches Silber überführen, so erhitzt man gewogene Mengen in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases zum Rothglühen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Glühung kann in einem Porzellantiegel oder in einer Kugelröhre ausgeführt werden. Im ersteren Falle bedient man sich des Apparates, welcher in §. 108 beschrieben und in Fig 61 oder 62 abgebildet ist, im letzteren eines Apparates, wie ihn Fig. 64 auf S. 248 darstellt; der Chlorentwickelungskolben wird dabei durch eine Wasserstoffentwickelungsflasche ersetzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelröhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird, und wägt. — Die Resultate sind ganz genau.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

I. Gay-Lussac's Verfahren.

Diese Methode, welche Gay-Lussac an die Stelle der Silberprüfung durch Cupellation setzte und in allen ihren Einzelnheiten aufs Genaueste erforschte, findet sich ausführlich beschrieben in „Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch bearbeitet von J. Liebig, Braunschweig bei Vieweg.“ Eine vortreffliche, in alle Details eingehende kritische Arbeit über das genannte Verfahren hat J. G. Mulder geliefert in seinem Buche „Die Silberprobir-

methode", ins Deutsche übersetzt von D. Chr. Grimm, Leipzig bei J. J. Weber, 1859. Ich theile das Verfahren hier nur soweit mit, als es für den Gebrauch in chemischen Laboratorien erforderlich ist, und setze dabei nur den Besitz der gewöhnlichen Messapparate etc. voraus. Ich werde, soweit es unter diesen Voraussetzungen möglich ist, alle die Erfahrungen berücksichtigen, durch welche Mulder diese genaueste aller maassanalytischen Methoden noch geschärft hat.

a. Erfordernisse.

α. Kochsalzlösung. Man glüht geriebenes, chemisch reines Chlornatrium, sei es künstlich dargestelltes, sei es reines Steinsalz, mässig (nicht bis zum Schmelzen*), und löst 5,4145 Grm. in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen, auf. 100 CC. dieser Lösung enthalten alsdann eine 1 Grm. Silber äquivalente Menge Kochsalz. — Die Lösung wird in einer reinen Stöpselflasche aufbewahrt und vor dem Gebrauche umgeschüttelt.

β. Zehntel-Kochsalzlösung. Man bringt 50 CC. der in α. genannten Kochsalzlösung in einen 500 CC. fassenden Messkolben, füllt diesen bis zur Marke mit destillirtem Wasser an und schüttelt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht 0,001 Grm. Silber. Die Messungen haben bei 16° C. zu geschehen. In Betreff der Aufbewahrung gilt das in α. Gesagte.

γ. Zehntel-Silberlösung. Man löst 0,5 Grm. chemisch reines Silber in 2 bis 3 CC. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und verdünnt die Lösung mit Wasser genau zu 500 CC. Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen. — Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber. — Die Lösung wird in einer gut schliessenden Stöpselflasche und gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt.

δ. Probirflaschen. Es sind dies Flaschen von weissem Glase, reichlich 200 CC. fassend, durch einen sorgfältig eingeriebenen, nach unten in eine Spitze auslaufenden Glasstöpsel verschliessbar. Die Flaschen passen in inwendig geschwärzte Kapseln, welche bis zum Halse der Flaschen reichen. Um auch diesen gegen Lichteinwirkung zu schützen, bedeckt man ihn mit einer Decke von schwarzem Zeuge.

b. Princip.

Kennt man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung, d. h. ihre Fähigkeit, eine gewisse bekannte Menge Silber, sagen wir 1 Grm. Silber, als Chlorsilber auszufällen, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben eine unbekannte Menge Silber zu bestimmen; denn gebrauchen wir zur Ausfällung desselben eben so viel Kochsalzlösung, als wir zu 1 Grm. ge-

*) Beim Schmelzen nimmt Kochsalz, sofern die Flamme irgend darauf wirken kann, alkalische Reaction an, indem durch Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff entweicht und etwas kohlensaures Natron entsteht.

braucht haben, so ist die unbekannt gewesene Menge Silber gleich 1 Grm., gebrauchen wir dagegen mehr oder weniger, so ist der ermittelte Silbergehalt höher oder niedriger als 1 Grm. und zwar um eine der mehr oder weniger verwendeten Kochsalzmenge proportionale Grösse.

Untersucht man, ob 1 Aeq. in Wasser gelöstes Chlornatrium 1 Aeq. in Salpetersäure gelöstes Silber wirklich genau und vollständig ausfällt, so findet man, dass dies nicht der Fall ist. Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit gibt vielmehr alsdann einen geringen Niederschlag, sowohl wenn man ein wenig Kochsalzlösung, als auch wenn man ein wenig Silberlösung zufügt, wie dies Mulder a. a. O. aufs Genaueste nachgewiesen hat. Den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung im oben gebrauchten Sinne kann man daher nicht aus ihrem Kochsalzgehalt berechnen, indem man für 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Silber in Rechnung bringt, sondern man kann ihn nur durch den Versuch finden. Mulder hat gezeigt, dass dabei die Temperatur sowie die Verdünnung von Einfluss ist, sowie dass diese Thatsache sich aus dem lösenden Einflusse erklärt, welchen das bei der Wechselzersetzung entstehende salpetersaure Natron auf das Chlorsilber ausübt. In der so gebildeten Lösung hat man sich NaO, NO_5, — $NaCl$ und AgO, NO_5 in einem gewissen Zustande des Gleichgewichtes zu denken; kommt $NaCl$ oder AgO, NO_5 hinzu, so wird dasselbe gestört und es erfolgt Ausscheidung von Chlorsilber.

Aus dieser interessanten Beobachtung folgt, dass, wenn man zu einer Silberlösung zuerst concentrirte, zuletzt tropfenweise Zehntel-Kochsalzlösung setzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, nunmehr bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung wieder ein geringer Niederschlag erhalten wird; — und setzt man solche tropfenweise zu, bis der letzte Tropfen keine Trübung mehr bewirkt, so liefert nunmehr Zehntel-Kochsalzlösung einen geringen Niederschlag. Ermittelt man die Zahl der Tropfen von der einen und von der anderen Zehntellösung, welche erforderlich sind, um von dem einen Grenzpunkte zu dem anderen zu gelangen, so ergibt sich, dass man die gleiche Anzahl Tropfen gebraucht. Setzen wir demnach den Fall, wir hätten mit Zehntel-Kochsalzlösung ganz zu Ende titrirt und hätten nun 20 Tropfen*) Zehntel-Silberlösung gebraucht, bis wir mit dieser keine weitere Trübung mehr bekommen, so werden wir wieder 20 Tropfen Zehntel-Kochsalzlösung zusetzen müssen, um den Punkt zu erreichen, bei dem diese nicht mehr reagirt. Setzt man statt dieser 20 Tropfen nur 10 zu, so hat man den neutralen Punkt, wie ihn Mulder nennt, erreicht, d. h. den, bei welchem Silber- wie Kochsalzlösung gleich starke Niederschläge von Chlorsilber erzeugen.

Man kann nun als Ende der Reaction drei Punkte wählen; entweder a. den, bei welchem Kochsalz eben aufgehört hat, Silber zu fällen, oder b. den neutralen Punkt, oder c. den, bei welchem Silberlösung eben aufgehört hat, Kochsalz zu fällen. Welchen man aber auch wählen mag,

*) 20 Tropfen aus Mulder's Tropfapparat sind gleich 1 CC.

man muss bei Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung und bei der Probe denselben wählen. Die Differenz, welche man erhält, wenn man einmal a., das andere Mal b. wählt, beträgt auf 1 Grm. Silber nach Mulder bei 16° C. etwa 0,5 Milligramme Silber, wählt man aber ein Mal a., das andere Mal c. als Grenze, wie dies das ursprüngliche Gay-Lussac'sche Verfahren gestattet, so steigert sich die Differenz auf 1 Milligramm.

Für unsern Zweck erscheint es als das Bequemste, ein für alle Mal den Punkt a., d. h. den, wobei Kochsalz eben keine Fällung mehr liefert, als den Endpunkt zu betrachten und die Silberlösung nie zum Zurücktitriren zu benutzen. Hat man den Punkt durch Zusatz einer zu grossen Menge Zehntel-Kochsalzlösung überschritten, so sind sonach 2 oder 3 CC. Zehntel-Silberlösung auf einmal zuzufügen. Man ermittelt dann den Endpunkt durch vorsichtigen Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung aufs Neue und zählt den Silbergehalt der zugesetzten Zehntel-Silberlösung der ursprünglich abgewogenen Silbermenge zu.

c. Ausführung des Verfahrens.

Dasselbe zerfällt, wie sich aus b. ergibt, in zwei Operationen, α. in die Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, β. in das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung.

α. Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, d. h. ihres Vermögens, Silber als Chlorsilber auszufällen. — Man wägt 1,001 bis 1,003 Grm. chemisch reines Silber genau ab, bringt es in die Probirflasche, fügt 5 CC. vollkommen reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu und erhitzt die Flasche in geneigter Stellung auf einem Wasser- oder Sandbade bis zu vollständiger Lösung. Man entfernt jetzt die salpetrigen Dämpfe aus dem mit Flüssigkeit nicht erfüllten Theil der Flasche durch Einblasen, bringt dieselbe nach einigem Abkühlen in ein Wasserbecken, dessen Wasser eine Temperatur von 16° C. hat, und lässt sie darin so lange stehen, bis ihr Inhalt auf 16° C. erkaltet ist. Nachdem sie abgetrocknet, bringt man sie in ihre Hülse.

Man füllt jetzt die 100 CC.-Pipette mit der concentrirten Kochsalzlösung, lässt ihren Inhalt in die die Silberlösung enthaltende Probirflasche ausfliessen*), dreht den mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel ein, bedeckt den Hals der Flasche mit der hinzugehörigen Kappe von schwarzem Zeuge und schüttelt ohne Säumen tüchtig, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. — Man nimmt jetzt den Stöpsel von der Flasche, reibt denselben — um alle Chlorsilbertheilchen zu entfernen — am Hals der Flasche ab, dreht ihn wieder ein und sorgt durch geschicktes Aufschwenken der Flüssigkeit,

*) Es ist dabei dringend anzurathen, die über die Marke gefüllte Pipette einzuspannen, bevor man die Flüssigkeit zunächst bis zur Marke und schliesslich ganz ablaufen lässt, da sonst die Abmessungen nicht hinlänglich genau sind.

dass alles Chlorsilber von den oberen Wandungen nach unten gespült wird. Nach kurzer Ruhe nimmt man den Stöpsel wieder ab und setzt aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette Zehntel-Kochsalzlösung in kleinen Portionen in der Art zu, dass man die Tropfen gegen den unteren Theil des Halses der schief gehaltenen Flasche auffallen lässt. Hat man nach obiger Angabe 1,001 bis 1,003 Grm. Silber abgewogen, so können die Portionen der Zehntel-Kochsalzlösung anfangs $^1/_2$ CC. sein. Nach jedem Zusatz hebt man die Flasche etwas aus der Hülse, beobachtet die Stärke des entstandenen Niederschlages, schüttelt, bis die Flüssigkeit klar geworden, und verfährt überhaupt wie eben angegeben, bevor man eine neue Menge Kochsalzlösung zutröpfeln lässt. Je schwächer der zuletzt entstandene Niederschlag, um so kleinere Mengen setzt man zu, gegen Ende immer nur je 2 Tropfen; auch liest man ganz zuletzt vor jedem neuen Zusatz den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ab. Geben die letzten 2 Tropfen keinen Niederschlag mehr, so ist der zuvor bemerkte Stand der Bürette der richtige.

Hätte man zufällig den Punkt überschritten, ohne die Menge der Kochsalzlösung genau bemerkt zu haben, so setze man 2 bis 3 CC. der Zehntel-Silberlösung (deren Silbergehalt der erst abgewogenen Silbermenge zuzuzählen ist) zu und suche den Punkt nunmehr durch vorsichtigeren Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung genau zu erreichen.

Sobald man ihn genau getroffen hat, kennt man den Wirkungswerth der Kochsalzlösung. Man berechnet denselben alsdann auf 1 Grm. Silber. Gesetzt wir hätten zu 1,002 Grm. Silber gebraucht 100 CC. der concentrirten und 3 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung, somit, auf concentrirte Kochsalzlösung berechnet, 100,3 CC., so finden wir durch den Ansatz

$$1{,}002 \text{ Silber} : 100{,}3 \text{ Kochsalzlösung} = 1{,}000 : x$$
$$x = 100{,}0998,$$

statt welcher Zahl man ohne irgend ein Bedenken 100,1 setzen kann. — Wir wissen also jetzt, dass 100,1 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung, gemessen bei 16° C., genau 1 Grm. Silber vollständig ausfällen. Dies Verhältniss dient uns als Grundlage der Berechnung beim Probiren und ist eben so oft neu festzustellen, als irgend ein Grund zu der Annahme vorliegt, dass sich die Concentration der Kochsalzlösung geändert haben könnte.

β. Das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung. — Man wägt von derselben eine solche Menge ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber, besser einige Milligramme mehr, enthalten ist [von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,120*)],

*) Beim Abwägen einer Legirung aus Silber und Kupfer hat man stets zu beachten, dass die Legirungen, welche nicht der Formel Ag_3Cu_4 entsprechen und so-

löst in der Probirflasche in 5 bis 7 CC. Salpetersäure und verfährt überhaupt genau und in Allem nach der in α. angegebenen Methode.

Setzen wir den Fall, wir hätten 1,116 Grm. der Legirung abgewogen und ausser den 100 CC. der concentrirten Kochsalzlösung noch 5 CC. der verdünnten, = 0,5 jener, gebraucht, wie viel Silber enthält die Legirung? Als Wirkungswerth der Kochsalzlösung gilt der oben beispielsweise angenommene.

Unsere Rechnung ist einfach folgende:

$$100{,}1 \text{ Kochsalzlösung} : 1{,}000 \text{ Silber} = 100{,}5 : x$$
$$x = 1{,}003996,$$

statt welcher Zahl man unbedenklich 1,004 setzen kann. — Man erkennt auf den ersten Blick, dass man zu letzterem Resultat auch durch folgende Betrachtung gelangt:

Zur Ausfällung des Silbers in der Legirung sind verbraucht Kochsalzlösung,	100,5 CC.
Zu 1 Grm. Silber sind nöthig	100,1 CC.
Die Differenz .	0,4 CC.

drückt somit, bei der Annahme, dass 0,1 der concentrirten Kochsalzlösung (= 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung) 1 Milligramm Silber entspricht, geradezu die Milligramme Silber aus, welche mehr als 1 Grm. vorhanden sind. — Ist nun auch diese Annahme, weil bei derselben in Betreff der 0,4 CC. Kochsalzlösung Wirkungswerth und Aequivalenz als gleichbedeutend angenommen sind, nicht absolut richtig, so kann sie doch ohne alles Bedenken gemacht werden, denn die daraus hervorgehenden Ungenauigkeiten sind, wie sich aus Obigem ergibt, verschwindend klein.

Um die genannte Methode genau ausführen zu können, muss man somit den Silbergehalt der Legirung bereits sehr annähernd kennen. Bei der Prüfung von in bekannter Währung geprägten Münzen ist dies der Fall, bei der Prüfung sonstiger Silberlegirungen aber häufig nicht. In letzterem Falle lässt man daher dem eigentlichen Probiren eine Annäherungsprobe vorausgehen. Man führt dieselbe aus, indem man $^1/_2$ Grm. oder bei silberarmen Legirungen 1 Grm. abwägt, sie in 3 bis 6 CC. Salpetersäure löst und dann von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Kochsalzlösung erst grössere, zuletzt kleinere Mengen zusetzt, bis durch die letzten Tropfen (welche deshalb auch nicht mitgerechnet wer-

mit einen Feingehalt von $\frac{718{,}67}{1000}$ haben, in der Masse nie vollkommen gleichmässig sind; so zeigen z. B. die Zaine, aus denen die Münzen geschlagen werden, in der Mitte öfters einen um 1,5 bis 1,7 Tausendtheile höheren Silbergehalt, als an den Kanten. Man nehme daher bei Prüfung von Legirungen Stückchen von verschiedenen Orten, um hierdurch der genannten Ungleichmässigkeit zu begegnen. Vollständig lässt sich die daraus hervorgehende Ungenauigkeit nur dadurch überwinden, dass man die Legirung einschmelzt und aus der tüchtig umgerührten Masse ein Theilchen zur Probe herausnimmt.

den) keine Trübung mehr entsteht. Die Operation wird in Betreff des Schüttelns etc. so ausgeführt, wie zuvor angegeben. — Gesetzt, man hätte 0,5 Grm. der Legirung abgewogen und 25 CC. der Kochsalzlösung gebraucht, so erfährt man (unter Beibehaltung des oben angenommenen Wirkungswerthes der Kochsalzlösung) durch den Ansatz:

$$100{,}1 \text{ Kochsalzlösung} : 1{,}000 \text{ Silber} = 25 : x,$$

dass in den 0,5 Grm. Legirung 0,2497 Silber, oder in 1 Grm. der Legirung 0,4995 Silber enthalten ist. Man hat deshalb zur eigentlichen Probe etwa 2,008 Grm. der Legirung abzuwägen nach dem Ansatze:

$$0{,}4995 : 1 = 1{,}003 : x \,.\, x = 2{,}008.$$

Dass diese Menge zur Auflösung nicht 5, sondern etwa 10 CC. Salpetersäure bedarf, versteht sich von selbst. — In Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, genügen bei vorsichtiger Ausführung der Annäherungsprobe schon deren Resultate, da sie den Silbergehalt auf $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ genau angeben.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten, und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levol*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalt nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini**) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln; setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titrirt dann.

II. Pisani's Methode***).

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die folgende: Bringt man eine Auflösung von Jodstärke zu einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und aller Wahrscheinlichkeit nach jodsaures Silberoxyd. Die blaue Färbung verschwindet demnach und wird bei fortgesetztem Zusatze erst dann bleibend, wenn sich alles salpetersaure Silberoxyd in obiger Weise umgesetzt hat. Die verbrauchte Menge Jodstärkelösung ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man daher den Wirkungswerth der Jodstärkelösung, indem man sie auf eine bestimmte Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalte einwirken lässt, so kann man mit jener alsdann

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. 44. 347. — Journ. für prakt. Chem. 66. 382.

**) Chem. Centralbl. 1857. S. 300.

***) Annal. d. min. X. 83. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1856. 749.

unbekannte Silbermengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln, vorausgesetzt, dass in der Silberlösung nicht gleichzeitig andere die Jodstärke zersetzende Substanzen zugegen sind. Ausser den gewöhnlichen Reductionsmitteln kommen hierbei namentlich folgende Salze in Betracht: Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, Zinnoxydulsalze, Antimonoxydsalze, arsenigsaure Salze, Eisen- und Manganoxydulsalze, sowie Goldchlorid; Blei- und Kupfersalze dagegen sind ohne Einwirkung auf Jodstärke.

Zur Darstellung der Jodstärke reibe man 2 Grm. Jod mit 15 Grm. Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitze das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben so lange im Wasserbade, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist (etwa 1 Stunde lang). Die so bereitete Jodstärke digerire man mit Wasser; sie löst sich darin vollständig zur tief blauschwarzen Flüssigkeit auf.

Den Wirkungswerth derselben bestimmt man, indem man sie auf 10 CC. einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirken lässt, welche im Liter 1 Grm. reines Silber enthält, nachdem man zuvor letztere mit etwas reinem, gefälltem kohlensauren Kalk vermischt hat. Die Concentration der Jodstärkelösung ist dann richtig, wenn man zu 10 CC. der Silberlösung etwa 50 bis 60 CC. gebraucht. Beim Zusatz derselben verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich. Man hört mit dem Zusatz auf, sobald die Flüssigkeit blaugrün ist. Der Punkt ist ziemlich leicht zu treffen und ein Fehler von 0,5 CC. bei dem geringen Wirkungswerthe der Jodstärkelösung ohne erheblichen Einfluss, denn er entspricht nur etwa 0,0001 Grm. Silber. Der kohlensaure Kalk lässt, ausserdem dass er die freie Säure abstumpft, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. — Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in 2 CC. der Lösung, fällt dann aus 50 CC. derselben mit titrirter Chlornatriumlösung den grössten Theil (etwa 99 Proc.) des Silbers, filtrirt (da das Chlorsilber ebenfalls entfärbend wirkt) und titrirt dann den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den letzteren Weg zu wählen. — Hat man Silber neben Blei in salpetersaurer Lösung, so fällt man zunächst das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt kohlensauren Kalk zu, bis die freie Säure abgestumpft ist, filtrirt — sofern hierbei ein Niederschlag entsteht — nochmals, fügt mehr kohlensauren Kalk und dann Jodstärkelösung zu. — Sehr verdünnte Lösungen sind zu concentriren, so dass man immer nur mit 50 bis 100 CC. zu operiren hat. — Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, da solche auf Jodstärke ähnlich wirken wie Silbersalze. Die Methode ist beach-

tenswerth und namentlich zur Bestimmung kleiner Silbermengen geeignet. Sie lieferte mir bei solchen ganz übereinstimmende und befriedigende Resultate.

Anstatt der titrirten Jodstärkelösung kann man sich eben so gut einer verdünnten titrirten Auflösung von Jod in Jodkalium, unter Zusatz von Stärkelösung, bedienen (Field*).

§. 116.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der grössere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man dieselbe zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 83. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich beim Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure leicht unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei (siehe unten). Schwefelblei kann man geradezu in schwefelsaures Bleioxyd überführen, siehe §. 116. 2.

b. Bestimmung.

Das Blei kann als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *chromsaures Bleioxyd*, *Schwefelblei*, *Chlorblei*, als *Bleioxyd* + *Blei* und endlich durch Maassanalyse bestimmt werden.

Man kann zweckmässig verwandeln in

1. Bleioxyd:
 a. *Durch Fällung*: Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.
 b. *Durch Glühen*: α. Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren anorganischen Säuren. — β. Bleisalze mit organischen Säuren.
2. Schwefelblei:
 Sämmtliche gelöste Bleisalze.
3. Schwefelsaures Bleioxyd:
 a. *Durch Fällung*: Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure lös-

*) Chem. News II. 17.

lichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.

b. *Durch Abdampfen*: α. Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren. — β. Manche organische Bleiverbindungen.

4. Chromsaures Bleioxyd:
Die in Wasser oder Salpetersäure löslichen Bleiverbindungen.

5. Chlorblei:
Chromsaures Bleioxyd, Jod- und Brom-Blei.

6. Bleioxyd + Blei:
Viele organische Bleiverbindungen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung überführen kann. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten nach der oder jener Methode zweckmässig bestimmt werden könnten, — so lassen sich z. B. sämmtliche unter 1. genannten Verbindungen auch in schwefelsaures Bleioxyd und, wie erwähnt, alle löslichen Bleiverbindungen in Schwefelblei und zwar mit bestem Erfolg überführen; auch im schwefelsauren Bleioxyd lässt sich das Blei ohne Schwierigkeit als Schwefelblei bestimmen. — Chlorblei, Bromblei und Jodblei verwandelt man, sofern man nicht vorzieht, sie in Wasser zu lösen oder durch kochende kohlensaure Natronlösung zu zersetzen, behufs ihrer Analyse am zweckmässigsten durch Reduction mit Wasserstoffgas nach der §. 115 für Chlorsilber angegebenen Methode in metallisches Blei. Man trage dabei Sorge, nicht zu stark zu erhitzen, weil sich sonst etwas Chlorblei verflüchtigt. — Die Bleihyperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand gibt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds, wie auch die des Jod- und Brombleies wird bei den betreffenden Säuren noch besonders besprochen werden. — Zur Bestimmung des Bleies im Bleioxyd und vielen Bleisalzen, namentlich auch in schwefelsaurem Bleioxyd, kann man die Verbindungen auch mit Cyankalium schmelzen und den gut abgewaschenen Bleiregulus wägen. — Aus Schwefelblei lässt sich auf diesem Wege der grösste Theil, aber nie alles Blei abscheiden (H. Rose*).

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

Man versetzt die mässig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammon**) im geringen Ueberschuss, fügt etwas kaustisches Ammon hinzu,

*) Poggend. Annal. 91. 104.

**) Die Fällung des Bleies durch oxalsaures Ammon, welche vielfach empfohlen

erwärmt gelinde und filtrirt nach einiger Zeit ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel, nachdem man das Filter auf dessen Deckel verbrannt hat. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 83. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlensaure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammonsalzen sind (Vers. Nr. 47). — Man wähle ein kleines dünnes Filter und trage Sorge, den Niederschlag so vollständig vom Filter zu trennen als möglich, damit man nicht einen weiteren Verlust dadurch erleide, dass ein Theilchen des Oxyds beim Einäschern zu Metall reducirt werde.

b. Durch Glühen.

Verbindungen, wie kohlensaures oder salpetersaures Bleioxyd, glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. — In welcher Weise man Bleisalze mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem Paragraphen unter 6 gezeigt werden.

2. *Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.*

Das Blei kann aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Am häufigsten wendet man, namentlich bei Trennungen, Fällung aus sauren Lösungen an. Man vermeide dabei sowohl grossen Säureüberschuss als auch Erwärmung. Ersterer wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen (§. 83. f.), letztere gibt leicht Veranlassung, dass sich bereits gefällt gewesenes Schwefelblei wieder löst. — Um sich gegen unvollständiges Ausfällen sicherzustellen, untersuche man, ehe man abfiltrirt, ob eine Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit beim Vermischen mit relativ viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt.

Nachdem das Schwefelblei abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, bringt man es sammt der Filterasche in einen Porzellantiegel, mischt etwas Schwefelpulver zu, glüht im Wasserstoffstrom bei Rothglühhitze bis zu constantem Gewichte, lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt, vergleiche in Betreff des Apparates §. 108. 2., Fig. 61 oder 62, in Betreff der Eigenschaften des Rückstandes §. 83. f. — Resultate sehr befriedigend (H. Rose). Bei zu schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei etwas mehr Schwefel, als der Formel PbS entspricht, bei zu starker Glühhitze fängt das Schwefelblei an, sich zu verflüchtigen.

Trocknen des Niederschlages bei 100° ist nicht räthlich (§. 83. f.).

wird, steht der Fällung durch kohlensaures Ammon in Betreff der Empfindlichkeit nach. — Ich habe in dieser Beziehung die Erfahrungen von Fr. Mohr bestätigt gefunden (analytische Belege Nr. 48).

Wäre man aus Mangel eines passenden Apparates verhindert, das Glühen im Wasserstoffstrome auszuführen, so kann man das getrocknete Schwefelblei auch in schwefelsaures Bleioxyd überführen und dieses wägen. Man bringt es zu dem Ende in ein Becherglas, fügt die Asche des Filters hinzu und setzt tropfenweise reine rauchende Salpetersäure zu, indem man das Glas mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nach beendigter Oxydation erwärmt man eine Zeitlang gelinde, bringt den Inhalt des Becherglases in ein kleines Porzellanschälchen, spült nach, fügt einige Tropfen reine Schwefelsäure hinzu, verdampft vorsichtig und glüht zuletzt. Die Genauigkeit des Resultates hängt ganz von der angewendeten Sorgfalt ab. — Nimmt man zur Oxydation keine rauchende Säure, so scheidet sich Schwefel ab, der beim Erwärmen mit schwächerer Salpetersäure schmilzt und sich nur äusserst langsam oxydirt.

3. *Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels ist jedoch weit räthlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absitzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfahre wie oben.

Eigenschaften des Niederschlages §. 83. Die Methode gibt bei dem Verfahren *α.* gute Resultate, etwas weniger genaue (etwas zu niedrige), aber doch noch befriedigende bei dem Verfahren *β.*, sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es dagegen, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammonsalzen, Salpetersäure etc., das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merkliche Spuren des Niederschlages wieder auf.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mässig verdünnte reine Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu und verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt hoch über der Lampe, bis alle überschüssige Schwefelsäure

entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im anderen Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiesst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei grosser Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlensauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden.

4. *Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die durch Essigsäure deutlich saure Lösung mit saurem chromsauren Kali im Ueberschuss, fügt, sofern freie Salpetersäure zugegen gewesen ist, essigsaures Natron in genügender Menge zu, auf dass an die Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, lässt in gelinder Wärme absitzen, filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der Niederschlag kann auch nach §. 53 geglüht werden, wenn man Sorge trägt, dass fast kein chromsaures Bleioxyd am Filter haften bleibt und dass die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. — Eigenschaften des Niederschlages §. 93. 2. Resultate genau (analyt. Belege Nr. 81).

5. *Bestimmung des Bleies als Chlorblei.*

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt und mit ätherhaltigem Weingeist auswäscht. Man kann das Chlorblei entweder bei 100° C. trocknen und zu dem Ende auf einem getrockneten und gewogenen Filter sammeln oder man kann es vorsichtig nach §. 53 behandeln. Im letzteren Fall bedient man sich eines Porzellantiegels, sorgt, dass fast kein Chlorblei an dem Filter bleibt, und steigert das Erhitzen nicht bis zum Glühen.

6. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd + Blei.*

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 bis 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde, und zwar lässt man die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam

fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt, und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giesst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das rückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande enthalten gewesenen Oxyds. Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate sind bei vorsichtiger Ausführung genau.

Dulk hat folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet alsdann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt ins Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersauren Ammon in den Tiegel, welchen man zuvor aus der Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind, und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem rasch ausführbaren Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. — Die Resultate sind ganz befriedigend.

7. *Bestimmung des Bleies durch Maassanalyse.*

Obgleich es an Vorschlägen nicht mangelt zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies, so fehlt es uns doch noch an einer für praktische Zwecke wirklich guten Methode, d. h. an einer solchen, die allgemein oder wenigstens in den meisten Fällen anwendbar und dabei einfach und genau ist. Man wird daher bei Bleibestimmungen vorläufig die Gewichtsanalyse in fast allen Fällen den maassanalytischen Bestimmungen vorziehen. Ich wenigstens kann darin, dass man einen rein ausgewaschenen Niederschlag, anstatt ihn gelinde zu glühen und zu wägen, einer maass-

analytischen Bestimmung unterwirft, wobei die Genauigkeit stets vermindert wird, eine Erleichterung oder Verbesserung in keiner Art erkennen. — Aus dem angegebenen Grunde führe ich die besseren maassanalytischen Methoden zur Bleibestimmung kurz, die weniger guten gar nicht an.

a. Man fällt das Blei als oxalsaures Bleioxyd, nach 1. a., löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure zu und bestimmt in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) (Hempel). — Diese Methode kann man folgendermaassen abändern: Man fügt zu der Bleilösung in einem 300 CC. fassenden Messkolben eine gemessene, etwas überschüssige Menge Oxalsäure, dann Ammon bis zum geringen Vorwalten, füllt bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der klaren Flüssigkeit heraus, bestimmt darin die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137), multiplicirt die gefundene Menge mit 3, zieht das Product ab von der Oxalsäuremenge, die in der anfangs zugesetzten Lösung enthalten war und bringt für jedes Aequivalent Oxalsäure (einbasisch gedacht) 1 Aeq. Blei in Rechnung (Fr. Mohr*). Die Resultate fallen in Folge der merklichen Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze enthält, stets etwas zu niedrig aus (Fr. Mohr**).

b. Man bestimmt in dem durch Fällung erhaltenen und vollkommen ausgewaschenen chromsauren Bleioxyd die Chromsäure maassanalytisch und bringt für jedes Aequivalent 1 Aeq. Blei in Rechnung. Die Bestimmung gründet sich darauf, dass man das chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen überschüssigen Menge Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalt und mit Salzsäure zusammenbringt. Es entstehen Eisenchlorid, Chromchlorid und Chlorblei. Der Ueberschuss des Eisenchlorürs wird in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt und daraus die Menge des oxydirten gefunden. Je 3 Aeq. des letzteren entsprechen 1 Aeq. Blei (H. Schwarz***). Die Methode ist etwas umständlich, die Resultate sind gut. Die dagegen von Fr. Mohr gemachten Einwürfe fand ich unbegründet (anal. Belege Nr. 81).

c. Man fällt das Blei nach 1. a., wäscht das kohlensaure Bleioxyd (dessen Zusammensetzung für den vorliegenden Zweck gleichgültig ist) aus, löst es in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (§. 215), fügt eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Natron zu, wodurch schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und eine äquivalente Menge salpetersaures Natron entsteht, bestimmt die noch freie Salpetersäure mit Normalalkali, findet aus der Differenz die an das Bleioxyd getretene und somit auch die Menge des Bleies, indem je 1 CC. Normal-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode I. 198. **) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode II. 107. ***) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 92.

salpetersäure 0,1035 Blei entspricht (Fr. Mohr*). Resultate ziemlich gut. Mohr erhielt Differenzen von 1 Proc.

§. 117.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen lassen sich mit Hülfe verdünnter Salpetersäure meist in Lösung bringen. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, wenn jeder Uebergang des Oxyduls in Oxyd vermieden werden soll. — Gilt es nur, das Quecksilber überhaupt in Lösung zu bringen, so ist es am besten, die Substanz mit Salpetersäure zu erwärmen, nach längerer Einwirkung etwas Salzsäure tropfenweise zuzufügen und unter mässiger Erwärmung zu digeriren, bis man eine völlig klare Lösung, welche jetzt alles Quecksilber als Oxyd und Chlorid enthält, erlangt hat. Erhitzen der Lösung zum Sieden ist sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Gelingt es nicht, die Lösung so zu bewerkstelligen, dass dieselbe völlig oxydfrei erscheint, ist man somit genöthigt, das Quecksilber ganz in Oxyd überzuführen, so bestimmt man das letztere nach §. 118, gelang aber die Darstellung einer reinen Oxydullösung, so kann man die Gewichtsbestimmung des Oxyduls auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen und sich entweder einer gewichtsanalytischen oder einer maassanalytischen Methode bedienen. Die in §. 118. 1. a. beschriebene Bestimmungsmethode des Quecksilbers lässt sich natürlicher Weise auch bei Quecksilberoxydulverbindungen anwenden.

1. *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Chlornatriumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 84. Resultate genau. — Enthält die Quecksilberoxydullösung viel freie Salpetersäure, so stumpfe man zunächst den grösseren Theil derselben mit kohlensaurem Natron ab.

2. *Maassanalytische Bestimmungen des Quecksilbers.*

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyduls auf maassanalytischem Wege sind viele Methoden in Vorschlag gekommen, von denen ich die empfehlenswerthesten nachstehend mittheile.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode II. 110.

a. Man versetzt die kalte Lösung mit Zehntelnormalkochsalzlösung (§. 141. b. α.), bis letztere keinen Niederschlag mehr hervorbringt, folglich etwas im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, wäscht gut aus, doch so, dass man nicht allzuviel Waschwasser bekommt, fügt einige Tropfen chromsaurer Kalilösung zu, dann soviel reines kohlensaures Natron, dass die Flüssigkeit hellgelb ist, bestimmt die Menge des in Lösung befindlichen (also des überschüssig zugesetzten) Chlornatriums mit Silberlösung (§. 141 b. α.), erfährt so die Menge der zur Fällung verbrauchten Kochsalzmenge und bringt für je 1 Aeq. Na Cl, 1 Aeq. Hg_2O, also für jeden CC. der Zehntel-Kochsalzlösung 0,0208 Grm. Quecksilberoxydul in Lösung. Die Methode bietet, da man filtriren und auswaschen muss, der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile dar, die Resultate derselben sind genau (Fr. Mohr*). Wie man sieht, lassen sich die unter 1. und 2. a. angeführten Methoden gut miteinander vereinigen.

b. Man fällt die Quecksilberoxydullösung nach 1. mit Kochsalz (wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilberoxyd zu verfahren ist, wird §. 118. 2. gezeigt werden) und zwar in einer Stöpselflasche, filtrirt nach dem Absitzen, wäscht aus, stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag in die Flasche, in welcher noch Reste des ausgewaschenen Quecksilberchlorürs zu hängen pflegen. Man fügt eine genügende Menge Jodkalium nebst titrirter Jodlösung (auf 1 Grm. Quecksilberchlorür etwa 2,5 Jodkalium und 100 CC. $^1/_{10}$ Normaljodlösung) (§. 146. 2.) zu, verstopft und schüttelt so lange, bis kein Niederschlag mehr vorhanden ist [$Hg_2Cl + 3KJ + J = 2(HgJ, KJ) + KCl$]. Da Jod vorwaltet, erscheint die Lösung braun. Man lässt nun der $^1/_{10}$ Normaljodlösung gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. im Liter) zufliessen, bis alle Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, spült dieselbe in einen Messkolben, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in einem aliquoten Theil, nach Zufügung von Stärkekleister, den Ueberschuss von unterschwefeligsaurem Natron mit $^1/_{10}$ Jodlösung. Nach Berechnung der verbrauchten Menge vom Theil aufs Ganze, addirt man die verwendeten Mengen der Jodlösung, zieht den von dem unterschwefligsauren Natron vernichteten Antheil ab und berechnet aus dem Reste die Quecksilbermenge, wobei für 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Hg_2Cl in Rechnung zu bringen. Resultate gut (Hempel**).

c. Man verdünnt die das Quecksilber als Oxydul enthaltende Lösung genügend mit Wasser, erwärmt gelinde und lässt dann von einer $^1/_{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung in einzelnen Intervallen, während deren man die

*) Lehrbuch der Titrirmethode II. 62. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176.

Flüssigkeit tüchtig umschüttelt, so lange einfliessen, bis ein weiteres Tröpfchen des Natronsalzes keine braune Färbung mehr bewirkt. Da sich das gebildete Quecksilbersulfür gut und schnell absetzt, so ist das Ende der Reaction leicht zu erkennen ($Hg_2 O, N O_5 + Na O, S_2 O_2 = Hg_2 S + Na O, S O_3 + N O_5$). Je 10 CC. der Lösung des Natronsalzes (enthaltend 0,124 Grm. $Na O, S_2 O_2 + 5$ aq.) entsprechen 0,208 Grm. Quecksilberoxydul oder 0,200 Quecksilber. Resultate genau (J. J. Scherer*).

§. 118.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden je nach Umständen in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst. Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure oder chlorsaures Kali hinzu bis zur erfolgten Lösung; am leichtesten aber erhält man es in Lösung, wenn man es in verdünnter Kalilauge suspendirt und unter mässigem Erwärmen Chlor einleitet (H. Rose). — Beim Abdampfen einer Quecksilberchloridlösung im Wasserbade entweicht mit den Wasserdämpfen Quecksilberchlorid. Man darf dies beim Auflösen von Quecksilberverbindungen nicht ausser Acht lassen. Die von Vohl**) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Qecksilbers gibt aus diesem Grunde ganz falsche Resultate.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 84 als *metallisches Quecksilber*, *Quecksilberchlorür*, *Quecksilbersulfid* oder *Quecksilberoxyd* gewogen werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen als Glühverlust. — Auch durch Maassanalyse lässt es sich bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich fast in allen Fällen anwenden; — die Bestimmung als Oxyd dagegen ist nur bei Verbindungen des Quecksilberoxyds oder Oxyduls mit Salpetersäure möglich. — Die Methoden, das Quecksilber als Chlorür oder als Sulfid zu bestimmen, verdienen den Vorzug vor denen, welche das Quecksilber als Metall abscheiden lassen. — Von den maassanalytischen Methoden ist die erste in vielen Fällen anwendbar, während die zweite und dritte nur in beschränkten Fällen Anwendung finden können.

1. *Bestimmung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber.*

Dieselbe kann ausgeführt werden:

a. Auf trockenem Wege.

Man wählt ein $1^1/_2$ Fuss langes, etwa 4 Linien weites, am hinteren Ende zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase. An das

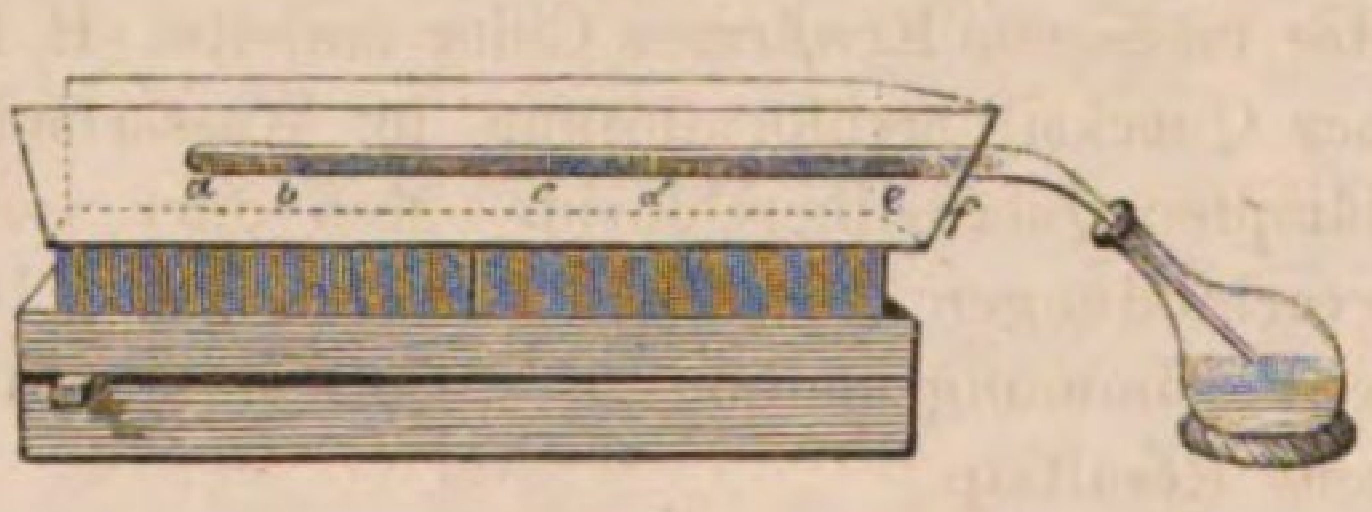
*) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 511. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 220.

hintere Ende bringt man eine zwei Zoll betragende Schicht eines Gemenges von doppelt-kohlensaurem Natron und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem wasserfreien Aetzkalk, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Kalk und endlich einen lockeren Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der Analyse organischer Körper angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat, in einen Verbrennungsofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser eben geschlossen ist.

Die Anordnung des Apparates wird durch Fig. 65 veranschaulicht. *a—b* enthält das Kohlensäure liefernde Gemenge, *b—c* die Mischung, *c — d* den zum Nachspülen verwendeten, *d — e* reinen Kalk *e—f* den Asbestpfropf.

Fig. 65.



Man umgibt die Röhre wie bei einer Elementaranalyse, von *e* nach *a* langsam fortschreitend, mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Erhitzung des im hinteren Theile der Röhre liegenden Gemenges den letzten Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giesst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den grössten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 84. Bei Schwefelverbindungen ersetzt man, um die zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung gebenden Wasserdämpfe zu vermeiden, das Gemenge von doppeltkohlensaurem Natron und Kreide durch Magnesit. — Quecksilberjodid lässt sich durch Kalk nicht vollständig zerlegen. Soll es auf trockenem Wege analysirt werden, so ersetzt man den Kalk durch fein zertheiltes metallisches Kupfer (H. Rose*).

*) Poggend. Annal. 110 546.

Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit*) verweise und hier nur bemerke, dass das Abdestilliren in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom und das Auffangen in einem gewogenen Kugelapparate geschah, dessen Fortsetzung mit Goldblättchen erfüllt war, um jede Spur von Quecksilberdämpfen zu condensiren. Diese Methode des Auffangens und Condensirens kann man auch bei der Analyse von Amalgamen befolgen, wie dies König**) that.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie, in einem Kolben befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt, kocht kurze Zeit und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giesst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giesst man die klare Lösung ab, gibt etwas mässig verdünnte Salzsäure sammt einigen Tropfen Zinnchlorür in den Kolben und kocht kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, namentlich der phosphorigen Säure unter Erhitzung zum Sieden, bedienen.

Diese Methode gibt nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten, vergleiche Vers. Nro. 82.

2. *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.*

a. Nach H. Rose***). Man versetzt die Quecksilberlösung, welche Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und überschüssiger phosphoriger Säure (durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft zu erhalten), lässt 12 Stunden lang kalt oder in ganz gelinder Wärme, jedenfalls unter 60° C., stehen, filtrirt das alsdann vollständig als Chlorür abgeschiedene Quecksilber auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ganz befriedigend.

b. Man versetzt die ziemlich verdünnte Quecksilberoxydlösung, welche auch Salpetersäure enthalten kann, mit einer genügenden Menge Chlor-

*) Journ. f. prakt. Chem. 31. 385; auch pharm. Centralbl. 1844. 354.
) Journ. f. prakt. Chem. 70. 64. *) Poggend. Annal. 110. 529.

natrium (sofern Salzsäure in genügender Menge noch nicht vorhanden), fügt eine Lösung von Eisenvitriol zu (auf 1 Grm. HgO mindestens 3 Grm. Vitriol), dann Natronlauge bis zum Vorwalten, wodurch man einen braunschwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Eisenoxyduloxyd, bekommt ($2\,HgO + 3\,FeO = Hg_2O + Fe_3O_4$). Nachdem man einige Minuten unter Umschütteln hat kalt digeriren lassen, fügt man verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zu und lässt unter Umrühren stehen, bis der dunkle Niederschlag rein weiss geworden ist, d. h. bis das Quecksilberoxydul durch die freie Salzsäure vollständig in Quecksilberchlorür verwandelt ist. Man filtrirt auf einem bei 100⁰ C. getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht gut aus, trocknet bei 100⁰ C. und wägt. Resultate genau (Hempel*).

3. *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid.*

Man fällt die hinlänglich verdünnte, mit Salzsäure etwas angesäuerte Quecksilberlösung mit klarem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser oder, bei grösseren Mengen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach kurzem Absitzen, wäscht den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei 100⁰ C. und wägt. Resultate sehr befriedigend.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, freiem Chlor oder dergl. der Niederschlag freien Schwefel enthalten, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale und erwärmt ihn einige Zeit mit einer mässig starken Auflösung von schwefligsaurem Natron. Das Filter hat man mittlerweile auf der Glasplatte etwas getrocknet, bringt es jetzt wieder in den Trichter, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hindurch, wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Natron noch einmal, sammelt den Niederschlag wieder auf dem Filter, wäscht den nun von freiem Schwefel gereinigten aus, trocknet und wägt ihn. Resultate sehr gut (J. Löwe**).

Ist die Menge des dem Quecksilbersulfid beigemengten Schwefels nicht sehr gross, so kann man letzteren auch in der Art entfernen, dass man den Niederschlag, nachdem er mit Wasser ausgewaschen, auf dem Filter zwei Mal mit starkem Alkohol, dann wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, bis einige Tropfen des ablaufenden auf einem Uhrglase ohne Rückstand verdampfen.

Eigenschaften des Quecksilbersulfids §. 84.

4. *Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberoxyd.*

Handelt es sich darum, Quecksilber in Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs zu bestimmen, so kann dies nach Marignac***) sehr gut in Form von Oxyd geschehen. — Man erhitzt zu

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 107. 97. und 110. 177. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73. ***) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849. 594.

dem Behuf das Salz in einer Kugelröhre, deren eines in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockene Luft durchleitet. Man vollbringt so leicht die völlige Zersetzung des Salzes, ohne doch die Temperatur zu erreichen, bei welcher das Oxyd selbst zerlegt werden würde.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen des Quecksilbers.*

a. Man fällt das Quecksilber als Chlorür nach 2. b. und behandelt das ausgewaschene nach §. 117. 2. b. Resultate gut (Hempel*).

b. Nach J. J. Scherer**) lässt sich salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Natron direct titriren. Die Reactionen ergeben sich aus folgenden Gleichungen: $3\,(HgO, NO_5) + 2\,(NaO, S_2O_2) = (2\,HgS + HgO, NO_5) + 2\,(NaO,SO_3) + 2\,NO_5$ und $3HgCl + 2(NaO,S_2O_2) + 2HO = (2HgS,HgCl) + 2\,(NaO,SO_3) + 2\,HCl$. Man bringt die stark verdünnte, mit etwas freier Salpetersäure versetzte salpetersaure Quecksilberoxydlösung in ein hohes Glas und fügt tropfenweise von der $^1/_{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung zu. Jeder Tropfen ruft eine intensiv gelbe Wolke hervor, die sich beim Umschütteln schnell als schwerer flockiger Niederschlag $(2\,HgS + HgO, NO_5)$ absetzt. Um das Ende der Reaction scharf zu erkennen, räth Scherer, die Flüssigkeit schliesslich in einen Messkolben zu bringen, $^1/_3$ oder $^1/_2$ der geklärten Flüssigkeit abzunehmen und vollends fertig zu titriren. Die noch verbrauchte Lösung des Natronsalzes wird dann, vom Theil aufs Ganze berechnet, der erstverwendeten zugezählt. 10 CC. der Lösung (enthaltend 0,124 Grm. $NaO,S_2O_2 + 5$ aq.) entsprechen 0,150 Quecksilber oder 0,162 Quecksilberoxyd. Das Verhältniss wird nicht geändert, auch wenn die Flüssigkeit eine andere Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) enthält.

Bei Quecksilberchlorid versetzt man die stark verdünnte Lösung mit etwas Salzsäure und erwärmt, ehe man mit dem Zusatze des unterschwefligsauren Natrons beginnt, bis nahe zum Kochen. Es bildet sich erst weisse Trübung, dann scheidet sich der Niederschlag in dicken Flocken ab. Wenn die Lösung anfängt durchscheinend zu werden, setzt man das Fällungsmittel langsamer zu. Um die Endreaction genau zu treffen, muss man schliesslich kleine Proben abfiltriren. Der Niederschlag muss ganz weiss sein, setzt man zu viel des Natronsalzes zu, so wird er grau oder schwärzlich, und der Versuch muss wiederholt werden. — Nach Scherer sind die Resultate sehr genau. Dass andere, das unterschwefligsaure Natron

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176. **) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 513.

zersetzende Metalle nicht zugegen sein dürfen, versteht sich von selbst.

c. Nach Liebig*). Die Methode beruht darauf, dass phosphorsaures Natron zwar aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nicht aber aus Quecksilberchloridlösung phosphorsaures Quecksilberoxyd in Gestalt eines anfangs flockigen, bald aber krystallinisch werdenden, weissen Niederschlages fällt, und dass daher Chlornatrium den in ersterer Lösung entstandenen Niederschlag — so lange er noch nicht krystallinisch geworden — mit Leichtigkeit wieder löst, indem sich phosphorsaures Natron und Quecksilberchlorid bilden. Kennt man daher die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Kochsalz, so ergibt sich daraus auch die des Quecksilbers; denn je 1 Aeq. Chlornatrium löst 1 Aeq. Quecksilberoxyd (in Form von phosphorsaurem Oxyd).

a. *Kochsalzlösung.* Man kann sich sehr gut der Zehnteläquivalent-Kochsalzlösung bedienen. Jeder CC. derselben, enthaltend 0,005846 Grm. Na Cl, entspricht somit 0,01080 Hg O.

b. *Herstellung der Quecksilberoxydlösung.* Dass dieselbe frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen sein und alles Quecksilber als Oxyd enthalten müsse, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst; aber auch eine gewisse Verdünnung ist nöthig, wenn der Versuch gut gelingen soll. Nach Liebig's Angabe ist es zweckmässig, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als etwa 0,2 Grm. Oxyd enthält. — Findet man daher bei einem ersten vorläufigen Versuch, dass die Concentration zu stark ist, so verdünnt man entsprechend, ehe man zur eigentlichen Bestimmung schreitet. — Die Quecksilberlösung darf ferner keine fremden Metalle und nicht zu viel freie Säure enthalten; sie enthält von letzterer die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz der sogleich anzugebenden Menge von phosphorsaurer Natronlösung die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Eine zu stark saure Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und löst dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder auf.

c. *Ausführung.* Dieselbe lässt sich in zweierlei Art bewerkstelligen; am besten wendet man beide an, da die erste ein etwas zu hohes, die zweite ein etwas zu niedriges Resultat liefert, und sich somit bei Combinirung beider die Fehler ausgleichen.

Methode I. Man misst 10 CC. von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 CC. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron zu und lässt sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung — zuletzt sehr behutsam — zufliessen, bis der Niederschlag eben verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 20,5 CC. Kochsalzlösung verbraucht,

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 85. 307.

so misst man (Methode II.) jetzt 20,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaure Natronlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette von der nämlichen Quecksilberlösung fliessen, bis ein bleibender Niederschlag sich eben einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ergibt sich der wahre Gehalt derselben aus der Betrachtung, dass 20,5 + 20,5 = 41 CC. Kochsalzlösung 10 + 10,25 = 20,25 CC. Quecksilberoxydlösung entsprochen haben. Da nun 1 CC. Kochsalzlösung 0,01080 Grm. Quecksilberoxyd entspricht, so entsprechen 41 CC. 0,4428 Grm. — Diese waren in den 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten.

Das Verfahren, in dieser Weise ausgeführt, liefert, wie Liebig durch zahlreiche Belege erwiesen hat, sehr annähernde Resultate, z. B. 0,1878 Grm. statt 0,1870, — 0,174 Grm. statt 0,1748 Grm., — 0,1668 Grm. statt 0,1664 Grm. etc., ist aber nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig.

Aus diesem Grunde verzichte ich auch darauf, die Fr. Mohr'sche Modification des genannten Verfahrens*), welche darin besteht, dass man das phosphorsaure Natron durch Ferridcyankalium ersetzt, hier ausführlicher zu besprechen.

§. 119.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer löst man am besten in Salpetersäure. Das Kupferoxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze kann man in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure lösen. Schwefelkupfer behandelt man mit rauchender Salpetersäure, oder man erwärmt es so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure oder chlorsaurem Kali kann man die Einwirkung der verdünnteren Säure sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer kann nach §. 85 als *Oxyd*, als *Metall* oder als *Sulfür* gewogen werden. In die Form des Oxyds bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen, oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer, — der Bestimmung als Sulfür geht häufig eine Fällung als Sulfid oder als Rhodanür voraus. Ausser diesen gewichtsanalytischen kann man noch verschiedene maassanalytische, wie auch indirecte Methoden anwenden.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode II. 66.

Man kann überführen in:

1. Kupferoxyd:

a. *Durch directe Fällung als solches*: Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.

b. *Durch Fällung nach vorhergegangenem Glühen der Substanz*: Die in a. genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nichtflüchtigen organischen Säuren.

c. *Durch Fällung als Schwefelkupfer*: Sämmtliche Verbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Glühen*: Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlensaures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. Metall:

Das Kupferoxyd in allen Lösungen, welche frei sind von durch Zink fällbaren anderweitigen Metallen.

3. Kupfersulfür:

Das Kupferoxyd in allen Fällen, in denen andere durch Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natron oder durch Rhodankalium fällbare Metalle nicht zugegen sind.

Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer zu bestimmen, ziehe ich bei freigestellter Wahl und wenn eine Fällung nicht umgangen werden kann, die zweite allen anderen vor, da sie rascher ausführbar und dabei mindestens eben so genau ist als die erste. Die dritte Methode findet vorzugsweise bei Scheidungen des Kupfers von anderen Metallen Anwendung und ist in der Art, wie man sie jetzt ausführt, ebenfalls sehr genau und bequem. — Die maassanalytischen Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, erreichen aber in Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit des Resultates nicht die Methode 2. — Für technische Zwecke sind ausserdem noch colorimetrische Methoden von Heine, von Hubert, Jacquelain, A. Müller u. A. in Gebrauch. Alle beruhen auf der Vergleichung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung von unbestimmtem Gehalt mit solchen von bekanntem Gehalt*).

Die indirecte Methode der Kupferbestimmung von Levol, welche auf der Gewichtsabnahme eines Kupferstreifens beruht. der mit der am-

*) Da es den Zwecken dieses Werkes etwas ferner liegt, diese im Principe den Silberstrichproben einigermaassen ähnlichen Methoden aufzunehmen, so verweise ich in Betreff derselben auf Al. Müller, das Complementärcolorimeter, Chemnitz 1854, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, S. 222.

moniakalischen Kupferlösung bei Luftabschluss bis zur Entfärbung digerirt wird, ist zeitraubend und gibt leicht falsche Resultate (Phillips*), Erdmann**); das Letztere gilt auch von der indirecten Methode von Runge, welche darin besteht, dass man die von Salpetersäure und Eisenoxyd freie Kupferlösung, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure, in einem Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen kocht und, nach eingetretener Entfärbung, die Gewichtsabnahme des letzteren bestimmt.

1. *Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd.*

a. Durch directe Fällung als solches.

α. *Aus neutraler oder saurer Lösung.*

Man erhitzt die am zweckmässigsten in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, ziemlich verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine etwas verdünnte Natron- oder Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch einige Minute bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt die Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit Wasser, erhitzt zum Kochen, lässt etwas absitzen und wiederholt die eben beschriebene Operation noch ein oder zwei Mal. Zuletzt bringt man den gesammten Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel nach §. 53. Nach heftigem Glühen, wobei die Einwirkung reducirender Gase auf das Oxyd zu vermeiden ist, und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale in einigen Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung, welche, wenn sie zuviel betragen sollte, zuvor durch Abdampfen bis auf einen ganz kleinen Rest zu concentriren ist, über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages §. 85. Diese Methode gibt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag alkalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grosses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc., — so ein zu niedriges, wenn man das Oxyd mit dem Filter

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 208. **) Journ. f. prakt. Chem. 75. 211.

oder unter dem Einfluss reducirender Gase glüht, da hierdurch Oxydul entsteht. — Fürchtet man, dass sich solches gebildet habe, so befeuchtet man mit etwas Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt behutsam, zuletzt heftig.

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, säuert an, fällt mit Schwefelwasserstoff, verfährt mit dem ausgewaschenen Schwefelkupfer nach c. und filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge. — Ebenso versäume man nie, das Kupferoxyd nach dem Wägen in Salzsäure zu lösen, um einen etwaigen Gehalt desselben an Kieselsäure zu entdecken und nöthigenfalls zu bestimmen.

β. Aus alkalischer Lösung.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Natron oder Kali gefällt werden. Man verfährt in der Hauptsache wie in *α*. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden, und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfährt nach a. *α*.

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Man versetzt die Lösung, welche am besten neutral oder mässig sauer ist, und keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten darf, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach völliger Ausscheidung und nachdem man sich überzeugt hat, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt oder gefällt wird, rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn im Filter etwas rasch. Alsdann schüttet man dessen Inhalt in ein Becherglas, verbrennt das Filter in einem kleinen Porzellanschälchen, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, übergiesst mit mässig verdünnter Salpetersäure, setzt etwas Salz-

säure zu und erwärmt gelinde, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt nach a.

Anstatt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff oder einem alkalischen Schwefelmetall als Schwefelkupfer zu fällen, kann man dies auch mit unterschwefligsaurem Natron bewerkstelligen. Man erhitzt die Kupferlösung, welche nöthigenfalls durch Abdampfen mit Schwefelsäure von Salzsäure und Salpetersäure möglichst zu befreien ist, in hinlänglich verdünntem Zustande zum Kochen und versetzt sie mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Sobald sich derselbe absetzt und die über demselben stehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel enthält, ist alles Kupfer gefällt. Der Niederschlag ist Kupfersulfür ($Cu_2 S$) und lässt sich leicht auswaschen, ohne dass er sich oxydirt (Flajolot*). Man verwandelt denselben schliesslich in Kupferoxyd, wie zuvor angegeben.

Anstatt das Kupfersulfid oder Sulfür in Kupferoxyd überzuführen, kann man es auch mit bestem Erfolge in reines von überschüssigem Schwefel freies Kupfersulfür überführen und als solches wägen, siehe 3. Ich ziehe letzteres Verfahren ersterem unbedingt vor.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmählich zum heftigen Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Da das salpetersaure Kupferoxyd bei der Zersetzung stark spritzt, so bringt man es zweckmässig in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten und glüht so. Resultate bei gehöriger Vorsicht genau. — Auch Kupfersalze mit organischen Säuren lassen sich durch blosses Glühen in Kupferoxyd überführen, indem man den erst entstehenden oxydulhaltigen Rückstand durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen zuletzt vollständig oxydirt. Doch erleidet man dabei wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens leicht Verlust.

2. *Bestimmung des Kupfers als metallisches Kupfer.*

Die Methode, das Kupfer mit Eisen oder Zink zu fällen und als Metall zu wägen, ist schon seit sehr langer Zeit empfohlen, vergleiche Pfaff's Handbuch der analytischen Chemie, Altona 1822, Bd. 2. Seite 269**), woselbst mit Angabe der Gründe dem Zinke als Fällungsmittel der Vorzug eingeräumt, auch bereits der Schwefelwasserstoff als Mittel empfohlen ist, die beendigte Ausfällung zu erkennen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

**) Ich führe absichtlich diese Stelle an, weil ich es für Unrecht halten würde, wenn man die Methode, das Kupfer durch Eisen zu fällen, als Methode von Kerl, und die, es mit Zink zu fällen, als Methode von Fr. Mohr bezeichnete. Ich sage dies im Hinblick auf die Abhandlung von Fr. Mohr, Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 215, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, Seite 220.

Man führt die Methode, welche in meinem Laboratorium seit vielen Jahren mit bestem Erfolge in fortwährendem Gebrauche ist, nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Art aus.

Die von Salpetersäure freie, also nöthigenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure davon zu befreiende, Kupferlösung bringt man in eine gewogene Platinschale, verdünnt sie nöthigenfalls mit etwas Wasser, wirft ein Stückchen in Salzsäure ohne Rückstand löslichen Zinks hinein und fügt, wenn nöthig, so viel Salzsäure hinzu, dass eine mässige Wasserstoffentwickelung eintritt. Sollte diese dagegen durch zu bedeutendes Vorwalten von Säure allzustark sein, so fügt man noch etwas Wasser zu. Die Schale bedeckt man mit einem Uhrglase, welches später in die Schale abgespritzt wird. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grosser Theil setzt sich in Gestalt eines festen Ueberzugs an das Platin an, ein anderer scheidet sich — namentlich wenn die Kupferlösung concentrirter ist — in Gestalt rother schwammiger Massen aus. Erwärmung befördert und begünstigt, ist aber nicht absolut nothwendig; dagegen muss stets soviel freie Säure zugegen sein, dass Wasserstoffentwickelung stattfindet. Nach einer oder zwei Stunden etwa ist alles Kupfer gefällt. Man erkennt dies daran mit Gewissheit, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt wird. Man untersucht jetzt, ob auch alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstabe fühlt, ob kein hartes Körperchen mehr vorhanden, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Salzsäure keine Entwickelung von Wasserstoff mehr stattfindet. Ist man auch in dieser Beziehung sichergestellt, so drückt man das Kupfer mit dem Glasstabe zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab (was sehr gut von Statten geht), bringt rasch siedendes Wasser in die Schale, giesst wieder ab und wiederholt dies, bis das Waschwasser ganz frei von Salzsäure ist. Man giesst jetzt das Wasser möglichst vollständig ab, spült die Schale mit starkem Alkohol aus, bringt sie in ein auf 100° C. erhitztes Trockenschränkchen und wägt sie mit dem vollkommen getrockneten Kupfer nach dem Erkalten. Hat man keine Platinschale zur Hand, so lässt sich die Fällung auch recht gut in einem Porzellantiegel oder Glasschälchen ausführen, nur erfordert sie etwas mehr Zeit, weil der galvanische Gegensatz zwischen Platin und Zink fehlt, auch bekommt man alles Kupfer in losen Massen, nicht wie bei der Ausführung in Platingefässen fest an der Wandung haftend.

Die Resultate sind sehr genau. Die directen Versuche Nr. 83 lieferten 100,0 und 100,06 statt 100, — gleich befriedigende Resultate erhielt Fr. Mohr, a. a. O. bei Fällung im Porzellantiegel*).

*) Die Angabe Storer's (On the alloys of copper and zink, Cambridge 1860, S. 47), dass das gefällte Kupfer Wasser zurückhalte, habe ich nicht bestätigt gefunden (Anal. Belege Nr. 84).

3. *Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür.*

a. Durch Fällung als Schwefelkupfer. Man fällt das Kupfer nach 1. c. als Schwefelkupfer, trocknet dies, bringt es in einen Porzellantiegel, mischt die Asche des Filters und etwas reinen gepulverten Schwefel zu und glüht im Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 und Fig. 62) stark (am besten auf dem Gasgebläse). Die Resultate sind sehr genau (H. Rose*).

Diese schon von Berzelius und später von Brunner empfohlene Methode hat erst durch den von H. Rose eingeführten Apparat eine so praktische Gestaltung bekommen, dass sie mit vollstem Rechte empfohlen werden kann. Sie ist in meinem Laboratorium bereits in häufigem Gebrauche.

b. Durch Fällung als Kupferrhodanür (nach Rivot**). Man versetzt die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie nicht zu saure Lösung der Kupferverbindung mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure in zureichender Menge und fügt eine Auflösung von Rhodankalium zu. Das Kupfer schlägt sich als weisses Kupferrhodanür nieder. Man filtrirt es nach längerem Stehen ab, mengt das ausgewaschene und getrocknete mit Schwefelpulver, glüht es im Wasserstoffstrom in dem in a. besprochenen Apparat und wiederholt dies Glühen mit Schwefel bis zu constant bleibendem Gewicht. Das Kupferrhodanür kann jedoch auch auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen werden. Der auf letztere Art ausgeführte Versuch Nr. 85 gab 99,66 statt 100.

c. Kupferoxyd, Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und viele andere Kupfersalze können auch ganz direct, indem man sie mit Schwefelpulver mengt und in der in a. besprochenen Weise im Wasserstoffstrom glüht, in Kupfersulfür verwandelt werden (H. Rose a. a. O.). Resultate durchaus befriedigend.

4. *Maassanalytische Methode zur Bestimmung des Kupfers.*

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden, das Kupfer maassanalytisch zu bestimmen, führe ich nachstehend die besten an.

a. Methode von Schwarz***).

Versetzt man eine Kupferoxydlösung mit einer genügenden Menge eines weinsauren Alkalis und fügt Natronlauge zu, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Erwärmt man dieselbe und fügt eine hinlängliche Menge Traubenzucker zu, so fällt nach kurzer Zeit alles Kupfer als Oxydul nieder. — Erwärmt man dieses mit Eisenchlorid und Salzsäure, so löst es sich, indem folgende Umsetzung stattfindet:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_3 + ClH = 2\,CuCl + 2\,FeCl + HO.$$

*) Poggend. Annal. 110. 138.

**) Compt. rend. 38. 868. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 84.

Je 1 Aeq. Kupfer reducirt somit 1 Aeq. Eisen aus Chlorid zu Chlorür. Bestimmt man daher die Menge des letzteren, so ergibt sich auch die Menge des Kupfers.

Man löst die abgewogene Kupferverbindung in Wasser oder Salpetersäure, versetzt in einer geräumigen Porzellanschale in der Kälte mit einer Auflösung von neutralem weinsauren Kali, dann mit Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, fügt zu der dunkelblauen Flüssigkeit eine wässerige Lösung von Trauben- oder Milchzucker in genügender Menge und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit am Rande eine braune Färbung zeigt, zum Beweis, dass alles Kupfer gefällt ist, und das Kali nun auf den Zucker bräunend wirkt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt. Es läuft meistens eine tiefbraune Flüssigkeit ab, welche, wenn Waschwasser hinzukommt, eine gelblichtrübe Berührungsschicht darbietet. Beim Mischen verschwindet dieselbe sogleich und rührt somit nicht von durchs Filter gedrungenem Kupferoxydul her. — Das Kupferoxydul wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft; in der Schale fest haftendes Kupferoxydul lässt man darin. Man bringt nun das Filter mit dem Oxydul in die Schale, setzt reine (von Salpetersäure, von Chlor und von Chlorür freie) Eisenchloridlösung in einigem Ueberschuss nebst etwas Salzsäure zu und erwärmt unter Umrühren gelinde, wodurch sich das anfangs entstandene Kupferchlorür leicht löst. Die erhaltene grüne Lösung filtrirt man in einen geräumigen Kolben, wäscht die Reste des ersten Filters mit heissem Wasser wohl aus und bestimmt nun — nach Abkühlung bis zu etwa 25° C. — die Menge des entstandenen Eisenchlorürs nach §. 112. 2. Je 28 Theile Eisen, welche im Zustande von Oxydul oder Chlorür vorhanden sind, entsprechen 31,7 Theilen Kupfer. — Die Resultate sind befriedigend. Bei directen Versuchen wurden 99,4 und 100,2 statt 100 erhalten.

Fr. Mohr*) löst das Kupferoxydul statt in Eisenchlorid und Salzsäure in Salzsäure unter Zusatz von ziemlich viel Chlornatrium, verdünnt und titrirt die Kupferchlorürlösung ohne Entfernung des Filters. Er erhielt 98,51 und 98,68 statt 100. Die hier angestellten Versuche lieferten 98,08 und 99,03. Der Grund, weshalb diese Methode so leicht zu niedrige Resultate liefert, ist der, dass eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür weit rascher Sauerstoff anzieht, als eine Eisenchlorürlösung. Ich kann somit die Mohr'sche Modification nicht als eine Verbesserung des Schwarz'schen Verfahrens erachten.

b. Methode von Fleitmann**).

Ist die Lösung eine saure salpetersäurefreie, so fällt man das Kupfer mit Zink genau wie in 2, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Zink sicher gelöst ist und fügt (wenn die Lösung eisenhaltig war, nach

*) Lehrbuch der Titrirmethode, S. 202. **) Annal. der Chemie und Pharm. 98. 141.

vollständigem Auswaschen des Kupfers) Eisenchloridlösung und Salzsäure zu. Das Kupfer löst sich rasch, das doppelte Aequivalent Eisenoxydul liefernd. Man verdünnt jetzt und titrirt mit Chamäleonlösung. 56 Eisen, welche als Oxydul vorhanden sind, entsprechen 31,7 Kupfer. Diese Methode kann offenbar nur in dem Falle bequemer sein als die in 2. angegebene, wenn man viele Kupferbestimmungen nach einander zu machen hat. Ihre auf einem Umwege erhaltenen Resultate erreichen die Genauigkeit nicht, welche das directe Wägen des reinen Kupfers gewährt, differiren aber gewöhnlich doch nur um 1 bei 100.

Enthält die Lösung Salpetersäure oder durch Zink reducirbare Metalle (z. B. Wismuthoxyd, Bleioxyd), so bewirkt man die Fällung in der ammoniakalischen, nöthigenfalls filtrirten Kupferlösung, indem man dieselbe mit fein geraspeltem oder gefeiltem Zink mässig erwärmt, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden und alles Kupfer gefällt ist. Man wäscht dasselbe zuerst mit heissem Wasser vollständig aus, digerirt es mit verdünnter Schwefelsäure, um den Zinküberschuss zu entfernen, wäscht neuerdings mit Wasser aus und verfährt endlich wie zuvor.

c. Methode von de Haen*).

Diese in meinem Laboratorium ermittelte Methode**) empfehle ich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn ein gelöstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt: $2\,(CuO, SO_3) + 2\,KJ = Cu_2J + 2\,KO, SO_3 + J$. — Bestimmt man nun das Jod nach der Bunsen'schen Methode oder mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man die Menge des Kupfers, da 1 Aeq. Jod (127) 2 Aeq. Kupfer (63,4) entspricht. Bei der Ausführung verfährt man zweckmässig folgendermaassen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Lösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mässige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Diese Lösung verdünnt man in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dass 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt etwa 10 CC. Jodkaliumlösung (1 Jodkalium in 10 Wasser) in ein geräumiges Becherglas, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, und bestimmt alsdann das ausgeschiedene Jod ungesäumt, sei es mit schwefliger Säure und Jod (§. 146. 1.), sei es mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 2). — Eisenoxyd und andere das

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 91. 237.

**) Brown, welcher 1857 dieselbe Methode (Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 65) nochmals als neu veröffentlichte, scheint von der bereits 1854 erfolgten Publication keine Kenntniss gehabt zu haben. Auch die kleine Abweichung, das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron (nach Schwarz) statt mit schwefliger Säure (nach Bunsen) zu bestimmen, findet sich schon in dem 1855 erschienenen Lehrbuch der Titrirmethode von Mohr, 1. 387.

Jodkalium zersetzende Substanzen, ferner freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure in der Kupferlösung sind auszuschliessen, auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure, beziehungsweise unterschwefligsaures Natron zusetzt. — Vermeidet man diese Punkte, so sind die Resultate genau. So erhielt Herr de Haen statt 0,3566 Kupfervitriol 0,3567, — statt 100 metallischen Kupfers 99,89 und 100,1. Weitere Versuche über denselben Gegenstand (Anal. Belege Nr. 86) haben mich belehrt, dass die genannte Methode zwar befriedigende, aber doch nicht stets so genaue Resultate liefert, wie man aus den angeführten de Haen'schen Zahlen entnehmen könnte. — Versuche, den nachtheiligen Einfluss anwesender Salpetersäure dadurch zu beseitigen, dass ich — nach Fr. Mohr's Vorschlag — zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung erst Ammon im Ueberschuss, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten setzte, gaben mir sehr unbefriedigende Resultate. Der Grund davon ist der, dass eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Ammon schon nach kurzer Zeit aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen beginnt.

d. Methode von Carl Mohr, modificirt von H. Fleck*).

Carl Mohr**) gründete bekanntlich auf die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung eine Kupferbestimmungsmethode. Die lasurblaue Farbe verschwindet, es bildet sich Cu_2Cy, NH_4Cy und KO, während 1 Aeq. Cyan ausgeschieden wird, welches, auf das freie Ammoniak einwirkend, Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammon liefert (Liebig***). Die Zersetzung ist keine gleichmässige, es hat vielmehr die Menge und Concentration des Ammons einen bedeutenden Einfluss auf dieselbe, vergl. Liebig (a. a. O.), ferner meine Versuche (Anal. Belege Nr. 87. a.), aus denen hervorgeht, dass auch anwesende neutrale Ammonsalze die Resultate verändern, endlich Fleck (a. a. O.).

Fleck schlägt folgende Modification des Verfahrens vor. — Man verwende statt des Aetzammoniaks eine Auflösung von anderthalbkohlensaurem Ammon (1 : 10) unter Erwärmung auf etwa 60° C. und erleichtere das Erkennen der Endreaction durch Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20), wodurch weder die blaue Farbe der Lösung noch ihre Klarheit geändert wird. Man stellt zunächst den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung fest, indem man sie auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt, und wendet sie dann auf die zu untersuchende Kupferlösung an. — Beim Zutröpfeln der Cyankaliumlösung zu der auf 60° C. erwärmten blauen Lösung tritt deutlicher Cyan-

*) Polytechnisches Centralblatt 1859. 1313. **) Annal. der Chem. und Pharm. 94. 198. — Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode 2. 91. ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 118.

geruch auf, die Farbe nimmt mehr und mehr ab. Sobald das Kupferammoniakdoppelsalz zerstört ist, färbt sie sich durch das Auftreten von Ferrocyankupfer roth, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und mit dem Zusatze eines letzten Tropfens Cyankaliumlösung verschwindet diese Färbung wieder, so dass die Flüssigkeit nun ganz farblos erscheint.

Die so modificirte Methode liefert zwar übereinstimmendere, aber immer nur annähernde Resultate*). Wo solche genügen, empfiehlt sie sich ihrer Bequemlichkeit halber.

Ich habe namentlich gefunden, dass auch bei dieser Methode die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht ohne Einfluss ist (Analyt. Belege Nr. 87. b.), weshalb die Methode nur brauchbar erscheint, wenn die Feststellung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und die Prüfungen damit unter sehr ähnlichen Verhältnissen ausgeführt werden.

§. 120.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmässigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure. Salzsaure Wismuthlösungen lassen, wenn sie concentrirt sind, beim Abdampfen etwas Chlorwismuth entweichen, was wohl zu beachten.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird als *Oxyd*, als *chromsaures Wismuthoxyd*, als *Schwefelwismuth* oder als *metallisches Wismuth* gewogen. In die Form des Oxyds bringt man die Wismuthverbindungen durch Glühen, durch Fällen als basisch kohlensaures Salz oder durch wiederholtes Abdampfen salpetersaurer Wismuthoxydlösung, welchen Bestimmungsweisen zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergeht. Der Bestimmung als metallisches Wismuth geht ebenfalls häufig eine Fällung von Schwefelwismuth oder auch als basisches Chlorwismuth voran.

Man kann überführen in:

1. Wismuthoxyd:
 a. *durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd*: Sämmtliche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt;
 b. *durch Glühen*: α. Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren. — β. Wismuthsalze mit organischen Säuren;
 c. *durch Abdampfen*: Wismuth in salpetersaurer Lösung;

*) Fleck verbrauchte bei sechs Versuchen, bei denen absichtlich verschiedene Mengen kohlensaures Ammon verwendet wurden, für 100 CC. Kupferlösung: im Minimum 15,2, im Maximum 15,75, im Mittel 15,46 CC. Cyankaliumlösung.

d. *durch Fällung als Schwefelwismuth*: Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.

2. Chromsaures Wismuthoxyd:

Alle in 1. a. genannten Verbindungen.

3. Schwefelwismuth:

Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.

4. Metallisches Wismuth:

Wismuthoxyd, Wismuthoxydsalze, Schwefelwismuth, basisches Chlorwismuth, in welch letzterer Form das Wismuth aus allen seinen Lösungen gefällt werden kann.

1. *Bestimmung des Wismuths als Oxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd.

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlensaurem Ammon unter Vermeidung eines irgend bedeutenden Ueberschusses (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt längere Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlensauren Bleioxyds (§. 116. 1.). Das kohlensaure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 86. — Die Methode gibt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlensaure Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammon nicht absolut unlöslich ist. — Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil alsdann mit dem basisch kohlensauren Oxyd basisch schwefelsaures Wismuthoxyd, beziehungsweise basisches Chlorwismuth niederfallen würde, welche durch überschüssiges kohlensaures Ammon nicht zersetzt werden. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlensaure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Vers. Nr. 88).

b. Durch Glühen.

α. Verbindungen wie kohlensaures oder salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferverbindungen §. 119. 1. d.

c. Durch Abdampfen.

Man dampft die salpetersaure Wismuthoxydlösung in einer Porzel-

lanschale im Wasserbade ab, bis das neutrale Salz in syrupdicker Lösung zurückbleibt, setzt Wasser zu, löst die entstehenden weissen Krusten mit einem Glasstabe von den Wänden ab, verdampft wieder im Wasserbade, fällt neuerdings mit Wasser und wiederholt dies im Ganzen drei bis vier Mal. Nachdem die auf dem Wasserbade stehende trockene Masse Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrnehmen lässt, übergiesst man den Inhalt der Schale nach völligem Erkalten mit einer kalten Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon in 500 Thln. Wasser, lässt kurze Zeit in Berührung, filtrirt, wäscht mit der Lösung von salpetersaurem Ammon aus, trocknet und glüht (§. 53). Resultate sehr befriedigend. (J. Löwe*).

d. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Wenn der Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, der Niederschlag sich abgesetzt hat und man durch nochmaligen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser die Ueberzeugung gewonnen hat, dass alles Wismuth ausgefällt ist, filtrirt man, während die Flüssigkeit noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus. — Oder man versetzt mit Ammon bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss.

Den abfiltrirten Niederschlag kann man nun in dreierlei Weise behandeln, je nachdem man ihn als Schwefelwismuth wägen, in metallisches Wismuth oder aber in Oxyd überführen will. Jene Methoden werden in 3. und 4. beschrieben, letztere ist hier zu besprechen.

Man behandelt den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man ihn von dem auf einer Glasplatte ausgebreiteten Filter abgespritzt hat, oder auch, wenn dies nicht thunlich wäre, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlage mit mässig starker Salpetersäure in gelinder Wärme bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

2. *Bestimmung des Wismuths als chromsaures Wismuthoxyd* (nach J. Löwe**).

Man giesst die möglichst neutrale, nöthigenfalls von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen im Wasserbade befreite Wismuthoxydlösung in eine in einer Porzellanschale befindliche warme Auflösung von reinem sauren chromsauren Kali unter Umrühren ein und sorgt dafür, dass das chromsaure Alkali etwas vorwaltet. Das Gefäss, in dem sich die Wismuthlösung befand, spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 344. **) Journ. f. prakt. Chem. 67. 464.

nach. Der entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb und dicht sein, ist er eigelb und flockig, so fehlt es an chromsaurem Kali. Nach Zusatz einer neuen Menge desselben kocht man in dem Falle, bis der normale Zustand eingetreten, vermeidet aber immer einen zu grossen Ueberschuss des Kalisalzes. Man kocht jetzt den Inhalt der Schale unter Umrühren 10 Minuten lang, wäscht den Niederschlag anfangs durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Decantiren durch ein gewogenes Filter, zuletzt auf diesem mit siedendem Wasser vollständig aus, trocknet denselben bei etwa 120° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 86. 100 Thle. desselben enthalten 69,78 (nicht 69,59, wie S. 161 angegeben) Wismuthoxyd. Resultate recht befriedigend.

3. *Bestimmung des Wismuths als Schwefelwismuth.*

Man fällt das Wismuth nach 1. d. als Schwefelwismuth, befreit es, sofern ihm freier Schwefel beigemengt ist, davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff (vergleiche die Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid, §. 118. 3.), filtrirt auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, trocknet bei 100° C. und wägt.

Beim Trocknen ist Vorsicht nöthig. Anfangs nimmt das Filter mit dem Niederschlag an Gewicht ab, indem Wasser verdunstet, später nimmt es an Gewicht wieder zu, indem das Schwefelwismuth Sauerstoff aufnimmt. Man wäge daher von $^1/_2$ Stunde zu $^1/_2$ Stunde und betrachte das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige, vergl. Analyt. Belege Nr. 58. Eigenschaften und Zusammensetzung §. 86. e.

Das Schwefelwismuth durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Wismuth zu verwandeln, ist nicht rathsam, da die vollständige Umwandlung sehr lange Einwirkung erfordert. In Betreff der Reduction mit Cyankalium siehe 4.

4. *Bestimmung des Wismuths als metallisches Wismuth.*

Man schmelzt das zu reducirende Wismuthoxyd, Schwefelwismuth oder basische Chlorwismuth in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit etwa der fünffachen Menge gewöhnlichen Cyankaliums. Oxyd und basisches Chlorwismuth erfordern zur vollständigen Reduction kürzeres Schmelzen bei geringerer Hitze, Schwefelwismuth längeres Schmelzen bei grösserer Hitze. Die Operation ist gelungen, wenn man nach dem Behandeln mit Wasser Metallkörner erhält. Man wäscht dieselben erst rasch und vollständig mit Wasser, dann mit wässerigem, zuletzt mit starkem Alkohol, trocknet und wägt. Zeigt sich, wenn man Schwefelwismuth reducirt, bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser ausser den Metallkörnern noch ein schwarzes Pulver (ein Gemenge von Wismuth mit Schwefelwismuth), so muss letzteres nochmals mit Cyankalium geschmolzen werden.

Um die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche daraus hervorgehen kann, dass der Tiegel angegriffen wird und Porzellantheilchen sich bei dem

metallischen Wismuth befinden, wägt man den Tiegel sammt einem darin getrockneten Filterchen vor dem Versuch, sammelt das Wismuth auf dem Filterchen, trocknet es darin und wägt schliesslich das gefüllte Filter wieder sammt dem Porzellantiegel. Man erkennt, dass die Gewichtszunahme gleich dem Wismuth ist. Resultate gut (H. Rose*).

Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth und die Reduction desselben mit Cyankalium ist erst in neuester Zeit von H. Rose**) empfohlen worden. Um sie auszuführen, stumpft man einen etwa vorhandenen grösseren Ueberschuss an freier Säure mit Kali, Natron oder Ammon fast ab, fügt — wenn nicht schon Salzsäure vorhanden — Chlornatrium in genügender Menge, dann ziemlich viel Wasser zu. Nach längerem Stehen prüft man, ob eine Probe der überstehenden klaren Flüssigkeit durch weiteren Wasserzusatz etwa noch getrübt wird, und setzt, wenn dies der Fall, zum Ganzen noch so lange Wasser, bis die Ausfällung vollständig ist. Man filtrirt schliesslich den Niederschlag ab, wäscht ihn vollständig mit kaltem Wasser aus und schmelzt den getrockneten nach Angabe mit Cyankalium. — Den Niederschlag bei 100° C. zu trocknen und zu wägen und daraus nach der Formel $2\,BiO_3 + BiCl_3$ das Wismuth zu berechnen, ist weniger räthlich, da er sich beim Auswaschen etwas zersetzt, auch, wenn Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. zugegen sind, Antheile dieser Säure enthält. Resultate genau.

§. 121.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 87 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen.

Man kann verwandeln in:

1. Cadmiumoxyd:
 a. *durch Fällen*: Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren;
 b. *durch Glühen*: Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.
2. Schwefelcadmium:
 Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

1. *Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Natron oder Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er

*) Poggend. Annal. 91. 104 und 110. 136. **) Poggend. Annal. 110. 425.

in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen wie bei Zink §. 108. 1. a. — Da das Cadmiumoxyd, welches am Filter hängen bleibt, leicht reducirt und verflüchtigt wird, so muss, um dies zu verhüten, Vorsicht angewandt werden. Zunächst wähle man ein Filter von dünnem Papier, bringe den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig in den Tiegel, sodann befeuchte man das wieder in den Trichter eingesetzte Filter mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon, lasse es wieder trocken werden, lege es dann wie üblich zusammen und verbrenne es vorsichtig in der Platinspirale. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlag in den Tiegel gebracht hat, glühe man vorsichtig, so dass die Einwirkung reducirender Gase vermieden wird, und wäge endlich. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 87. Resultate gut.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 108. 1. c.

2. *Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium.*

Man fällt neutrale oder saure Lösungen mit in hinlänglichem Ueberschuss anzuwendendem Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. Da bei zu starkem Vorwalten von Salz- oder Salpetersäure, namentlich bei mangelnder Verdünnung, die Ausfällung unvollständig bleiben kann, so vermeide man solches und prüfe jedenfalls die klar abgesetzte Flüssigkeit, ob eine Probe bei Zusatz von relativ viel Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt, bevor man abfiltrirt. — Alkalische Cadmiumlösungen kann man mit Schwefelammonium fällen. — Ist das Schwefelcadmium frei von beigemengtem Schwefel, so sammelt man es ohne Weiteres auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt, — enthält es dagegen freien Schwefel, so kann man es davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff befreien (Verfahren wie bei Quecksilber §. 118. 3.). Resultate genau. — Zuweilen lässt sich auch dem Niederfallen des Schwefels dadurch vorbeugen, dass man zur Cadmiumlösung Cyankalium fügt bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Will man das Schwefelcadmium nicht als solches wägen, so erwärme man es sammt dem Filter mit mässig starker Salzsäure, bis der Niederschlag gelöst und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrire und fälle die Lösung, nachdem man den Ueberschuss der freien Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt hat, nach 1. a.

Anhang zur fünften Gruppe.

§. 122.

8. Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul führt man zum Behufe seiner Bestimmung in *metallisches Palladium* oder — bei manchen Scheidungen — in *Kalium-Palladiumchlorid* über.

1. *Bestimmung als Palladium.*

a. Man versetzt die mit kohlensaurem Natron fast vollkommen neutralisirte Lösung des Palladiumchlorürs mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, lässt längere Zeit digeriren, filtrirt den bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entstehenden gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt das daraus resultirende Metall. — Enthält die Lösung salpetersaures Oxydul, so verdampfe man sie erst mit Salzsäure zur Trockne, denn der aus jener erhaltene Niederschlag verpufft beim Glühen (Wollaston).

b. Man versetzt die Lösung des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit ameisensaurem Natron oder Kali und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Palladium schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder (Döbereiner).

c. Man fällt die saure Palladiumlösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, röstet und führt entweder das entstandene basisch schwefelsaure Palladiumoxydul durch Glühen über dem Gasgebläse in reines Metall über, oder man löst es in Salzsäure und fällt nach a.

Das *metallische Palladium* läuft in gelinder Glühhitze violett bis blau an, erhält aber in höherer Temperatur seinen Glanz wieder. Eine merkliche Gewichtsdifferenz findet dabei nicht statt; es schmilzt nur bei sehr hohen Temperaturgraden. Es löst sich leicht in Königswasser, schwer in reiner, leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, schwer in kochendem Schwefelsäurehydrat.

2. *Bestimmung als Kaliumpalladiumchlorid.*

Man verdampft die Lösung des Chlorpalladiums mit Chlorkalium und Salpetersäure zur Trockne und behandelt die Salzmasse kalt mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, worin das Kaliumpalladiumchlorid unlöslich ist. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ein Geringes zu niedrig, da Spuren des Doppelsalzes in die weingeistige Lösung übergehen (Berzelius).

Das Kaliumpalladiumchlorid ist ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes zinnoberrothes oder, wenn die Kryställchen etwas grösser sind, braunes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kaltem Weingeist von obiger Concentration fast nicht. Es enthält 26,701 Proc. Palladium.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Zinnoxydul, arsenige und Arseniksäure, (Molybdänsäure.)

§. 123.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämmtliche in Wasser unlösliche Goldverbindungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu bis zur erfolgten Lösung, oder man digerirt wiederholt mit starkem Chlorwasser. Letztere Methode wendet man namentlich dann an, wenn man kleine Mengen Gold lösen und beigemengte fremde Oxyde ungelöst lassen will.

b. Bestimmung.

Das Gold wird stets als *reines Metall* gewogen. In diesen Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällung als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in:

Gold:

a. *durch Glühen*: Sämmtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure enthalten ist;

b. *durch Fällung als Gold*: Alle Verbindungen ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt;

c. *durch Fällung als Schwefelgold*: Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold.

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellantiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 88. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 52. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellan-

schale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach *α.* Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach *β.* befreite, in einem Becherglase befindliche verdünnte Lösung mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Salzsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einen mässig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, wäscht, trocknet und glüht. — Enthält die zu fällende Goldlösung einen grossen Ueberschuss von Salzsäure, so ist solche grossentheils zu verdampfen, ehe man verdünnt und die Oxalsäure zufügt. — Enthält die Goldlösung alkalische Chlormetalle, so muss man mit vielem Wasser verdünnen und lange stehen lassen, um vollständige Fällung zu bewirken (H. Rose).

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag, ohne zu erwärmen, rasch ab und glüht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porzellantiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 88. — Fehlerquellen keine.

§. 124.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämmtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird stets im *reinen Zustande* gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammonium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, durch Glühen oder durch Ausfällung mit Reductionsmitteln über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmässigste ist, ergibt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Platin durch blosses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an.

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirte Lösung mit Ammon, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher vorhanden) grösstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, filtrirt ihn alsdann auf einem nicht gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, weggewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man folgendermaassen. Man bringt den Niederschlag im Filter eingehüllt in einen gewogenen Porzellantiegel, bedeckt denselben und erhitzt ihn längere Zeit ganz gelinde, bis kein Salmiak mehr entweicht, alsdann nimmt man den Deckel weg, legt den Tiegel schief (§. 52) und lässt das Filter verbrennen. — Zuletzt gibt man eine Zeit lang starke Hitze und wägt dann. Bei grösseren Mengen nimmt man dies letzte Glühen zweckmässig in einem Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 oder 62) oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure vor, um vollständiger Zersetzung sicher zu sein. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. Nr. 16), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenem Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procent zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit reiner Kalilauge, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt — nöthigenfalls nach vorherigem Concentriren — eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Nie-

derschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 70procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100° C. und bestimmt sein Gewicht. Man wägt alsdann eine Kugelröhre leer, bringt einen Theil des getrockneten Niederschlages in die Kugel, reinigt die Röhrenansätze mittelst einer Federfahne und bestimmt das Gewicht des Inhalts der Kugel. Man verbindet die Kugelröhre nunmehr mit einem Apparat, aus dem sich trockenes Wasserstoffgas entwickelt, erhitzt den Niederschlag in dem Wasserstoffstrome zum Glühen, bis sich keine salzsauren Dämpfe mehr entbinden (was durch Annäherung eines mit Ammon befeuchteten Stäbchens leicht zu ersehen), lässt erkalten, füllt die Röhre mit Wasser, giesst die entstandene Chlorkaliumlösung vorsichtig ab, wäscht das rückbleibende Platin sorgfältig aus, trocknet alsdann die Röhre (was am einfachsten mit Hülfe des Wasserstoffstromes geschieht) durch Erhitzen vollständig aus, wägt das erhaltene Platin und berechnet daraus die Gesammtmenge des im erst gewogenen Niederschlag enthaltenen.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der in a. genannten Methode, indem einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist, als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. Weniger genau fallen dieselben aus, wenn man das Glühen nicht in einem Wasserstoffstrome, sondern im Tiegel vornimmt, indem alsdann die Zersetzung, wenigstens bei grösseren Mengen, nicht ganz vollständig ist. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es — ohne einen Theil zu lösen — nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mit niedergefallenem Chlorkalium befreien kann. Statt in der Kugelröhre kann man die Reduction auch in dem in §. 108 (Fig. 61 oder Fig. 62) beschriebenen Apparate, oder in einem in eine weitere Röhre geschobenen Schiffchen vornehmen.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 52. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 123. — Eigenschaften des Rückstandes §. 89. Resultate höchst genau.

c. Durch Fällung mit Reductionsmitteln.

Will man das Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel regulinisch ausscheiden, so kann man sich dazu vieler Mittel bedienen. Rasch wird es gefällt durch Eisenvitriol und Natron- oder Kalilauge (in welchem Falle durch nachherigen Zusatz von Salzsäure das Eisenoxydul-

oxydhydrat zu entfernen ist, Hempel), oder durch reines Zink (welches zuletzt durch Salzsäure vollständig zu lösen ist), etwas langsamer und nur beim Erhitzen durch ameisensaure Alkalien. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus Platin-Chloridlösung ebenfalls alles Platin aus. Der braune Niederschlag lässt beim Glühen Quecksilberchlorür entweichen und hinterlässt Platin.

§. 125.

Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd sowie sämmtliche in Wasser unlösliche oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser. Beim Kochen einer salzsauren Lösung des Antimonchlorürs verflüchtigen sich Spuren des letzteren. Concentrirt man daher eine solche Lösung durch Abdampfen, so entsteht daraus Verlust. — Wäre bei sehr verdünnten Lösungen Abdampfen geboten, so übersättige man jene mit Kalilauge. — Sollen salzsaure Lösungen von Antimonoxyd mit Wasser verdünnt werden, so fügt man zuvor, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, Weinsteinsäure zu. Beim Verdünnen einer sauren salzsauren Auflösung von Antimonsäure hat man darauf zu achten, dass man das Wasser nicht allmählich und in kleineren Portionen zusetzt (in welchem Falle Trübung erfolgt), sondern in grösserer Menge und auf ein Mal (wobei die Flüssigkeit klar bleibt).

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon*, im *regulinischen Zustande* oder als *antimonsaures Antimonoxyd* gewogen, oder aber auf maassanalytischem Wege bestimmt.

Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren lassen sich durch blosses Glühen in antimonsaures Antimonoxyd überführen. — Aus Lösungen fällt man das Antimon fast immer zuerst als Schwefelantimon, welches man dann zum Behufe der Gewichtsbestimmung entweder in wasserfreies Sulfür, in metallisches Antimon oder in antimonsaures Antimonoxyd überführen oder maassanalytisch bestimmen kann. — Die Methode, das Antimon mit Jodlösung zu titriren, ist nur dann zulässig, wenn man es als reines Oxyd in Lösung hat. Sie ist daher nur beschränkter Anwendung fähig.

1. *Bestimmung als Schwefelantimon.*

Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Salzsäure, wenn sie solche noch nicht enthält, dann mit Weinsäure und verdünnt sie, wenn

nöthig, mit Wasser in ziemlichem Grade. Die klare Lösung bringt man am besten in einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korke oder einer solchen Kautschukkappe versehen ist; durch die eine Bohrung führt ein aussen im rechten Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, in der zweiten steckt ein nur wenig in den Kolben ragendes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen äusseren Schenkel man ein wenig in Wasser tauchen lässt. Man leitet nun durch das erstgenannte Rohr Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt den Kolben an einen mässig warmen Ort und leitet nach einiger Zeit statt des Schwefelwasserstoffgases Kohlensäure ein, bis der Ueberschuss des ersteren ziemlich vollständig entfernt ist. Man filtrirt den Niederschlag ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch und vollständig mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der so gewogene Niederschlag enthält immer noch etwas Wasser, er kann ferner freien Schwefel enthalten, und enthält solchen namentlich dann immer, wenn die Lösung des Antimons neben Oxyd oder Chlorür Antimonsäure oder die ihr entsprechende Chlorverbindung enthalten hat, weil dann der Fällung eine unter Schwefelabscheidung erfolgende Reduction der höheren Chlor- oder Sauerstoffstufe zu Oxyd oder Chlorür vorhergeht (H. Rose).

Aus diesen Gründen ist eine weitere Prüfung des gefällten Schwefelantimons unerlässlich nöthig.

Man erhitzt zu dem Ende eine Probe des gewogenen Niederschlages mit starker Salzsäure. Löst sich dieselbe

a. klar, so enthält der Niederschlag nur SbS_3, scheidet sich dagegen

b. Schwefel ab, so ist eingemengter freier Schwefel vorhanden.

Im Falle a. wägt man (um das in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage enthaltene Wasser zu beseitigen) den grösseren Theil des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein hinlänglich weites, etwa 2 Decimeter langes Glasrohr, leitet durch letzteres einen langsamen Strom trockenes kohlensaures Gas und erhitzt das Schiffchen mittelst einer darunter hin und her bewegten Lampe vorsichtig, bis der zuvor orangefarbene Niederschlag schwarz geworden ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, wägt und erfährt so die im aliquoten Theil und somit auch die im ganzen Niederschlage enthaltene Menge wasserfreien Schwefelantimons. Resultate befriedigend. Der in den Anal. Bel. Nr. 89 angeführte Versuch lieferte 99,24 statt 100. Trocknet man dagegen nur bei 100° C., so erhält man etwa 2,0 Proc. zu viel, vgl. ebendaselbst. Eigenschaften des Niederschlages §. 90.

Im Falle b. verfährt man ebenso wie bei a. angegeben, doch erhitzt man den Inhalt des Schiffchens weit stärker und so lange, bis bei weiterem Erhitzen kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Hierbei wird aller beigemengte freie Schwefel entfernt; der Rückstand ist reines Anti-

monsulfür ($Sb S_3$). Es muss sich in rauchender Salzsäure beim Erhitzen ohne Abscheidung von Schwefel lösen.

Nach Bunsen führt man das Schwefelantimon zum Behufe der Gewichtsbestimmung am besten in antimonsaures Antimonoxyd über (siehe 2).

In dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage kann man auch geradezu das Antimon bestimmen. Man wägt zu dem Ende einen aliquoten Theil in einer Kugelröhre ab, leitet Wasserstoffgas hindurch und erhitzt anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Hierbei lässt sich jedoch ein geringer Verlust kaum vermeiden, indem sehr leicht ein kleiner Theil des Antimons dem Wasserstoffgase mechanisch folgt.

Die Methode, in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage den Schwefel zu bestimmen (§. 148) und das Antimon aus der Differenz zu berechnen, liefert nicht ganz richtige Resultate, weil in dem Niederchlage ausser Antimon und Schwefel auch noch Wasser enthalten ist. Soll dieses indirecte Verfahren angewandt werden, so muss immer erst dieses Wasser, so wie es in a. beschrieben worden, ausgetrieben werden.

Die Methode, das Antimon im Schwefelantimon maassanalytisch und indirect zu bestimmen, siehe 3. b.

2. *Bestimmung als antimonsaures Antimonoxyd.*

a. Hat man Antimonoxyd oder eine Verbindung desselben mit einer leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren Sauerstoffsäure, so dampft man vorsichtig mit Salpetersäure ab und glüht zuletzt längere Zeit bis zu constant bleibendem Gewichte. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig.

b. Soll Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt werden, so verfährt man nach einer der beiden folgenden von Bunsen*) angegebenen Methoden.

α. Man behandelt das trockene Schwefelantimon, nachdem man es mit einigen Tropfen einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht benetzt hat, mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salptersäure **) in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel, und lässt die Säure allmählich im Wasserbade verdunsten. Der Schwefel scheidet sich anfangs als feines Pulver aus, oxydirt sich aber während des Eindampfens leicht und vollständig. Die im Tiegel zurückbleibende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 3.

**) Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht lässt sich hierzu nicht anwenden, da ihr Siedepunkt nicht wie der der rauchenden Säure bei 86° C., also unter dem Schmelzpunkte des Schwefels, sondern fast 10° C. über letzterem liegt. In Folge dieses Umstandes schmilzt bei Anwendung einer Säure von 1,42 specif. Gewicht der ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammen, welche der Oxydation hartnäckig widerstehen.

weisse Masse besteht aus Antimonsäure und Schwefelsäure und lässt sich durch Glühen ohne Verlust in antimonsaures Antimonoxyd überführen. Ist dem zu oxydirenden Niederschlag ein grosser Ueberschuss von freiem Schwefel beigemengt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff (siehe *β*. am Ende).

β. Man mengt das Schwefelantimon mit der 30- bis 50fachen Menge reinen, am besten auf nassem Wege (§. 60. 4.) dargestellten Quecksilberoxyds und erhitzt das Gemenge allmählich in einem offenen Porzellantiegel. Sobald die Oxydation beginnt, was man an der plötzlich eintretenden Entwickelung grauer Quecksilberdämpfe erkennt, mässigt man die Temperatur. Lässt die Entwickelung der Dämpfe nach, so steigert man die Temperatur wieder, beachtet aber stets, dass keine reducirenden Flammengase mit dem Inhalt des Tiegels zusammentreffen. Die letzten Spuren Quecksilberoxyd entfernt man über dem Gasgebläse und wägt dann das als zartes, weisses Pulver zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd. Da das Quecksilberoxyd in der Regel eine Spur fixen Rückstand beim Glühen lässt, so bestimmt man denselben ein für alle Mal, wägt das zugesetzte Quecksilberoxyd annähernd und zieht die bekannte Spur seines fixen Rückstandes von dem antimonsauren Antimonoxyd ab. — Weit rascher als im Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds im Platintiegel. Derselbe muss aber, um ihn vor der Einwirkung des Antimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd gut ausgefüttert werden*). — Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel, so muss dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil sonst eine schwache Verpuffung unvermeidlich ist. Der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff kann auf die leichteste Art rectificirt und dann von Neuem verwendet werden, so dass man zum Auswaschen eines Niederschlages nicht mehr als 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff bedarf.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die in Vorschlag gekommenen Methoden, das Antimon volumetrisch zu bestimmen, beruhen entweder:

*) Die Ausfütterung bewerkstelligt Bunsen auf folgende Art. Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohres vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Man sprengt nun den Boden dieses Kölbchens ab, schmelzt den scharfen Rand vorsichtig glatt und erhält auf diese Weise eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hülfe dieses Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Oxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer $1/2$ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest haftet, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten.

a. Darauf, dass man das Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch eine titrirte Jodlösung in Antimonsäure verwandelt ($SbO_3 + 2J + 2NaO = SbO_5 + 2NaJ$) Fr. Mohr*);

b. darauf, dass man aus Schwefelantimon durch Kochen mit Salzsäure den gebundenen Schwefel als Schwefelwasserstoff austreibt und diesen bestimmt (R. Schneider**);

c. darauf, dass man das Antimonoxyd in salzsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali zu Antimonsäure oxydirt und den Ueberschuss des chromsauren Kalis mit titrirter Eisenchlorürlösung bestimmt (F. Kessler***);

d. darauf, dass man das Antimon in Antimonsäure verwandelt, dieses mit titrirter Zinnchlorürlösung bei 40° C. zu Antimonoxyd reducirt und endlich den Ueberschuss des Zinnchlorürs nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit titrirter Lösung von chromsaurem Kali ermittelt (A. Streng †).

Von diesen Grundlagen ist weder die dritte noch die vierte geeignet, genaue Resultate zu liefern. Gegen die dritte habe ich zu erinnern, dass sich das Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamäleonlösung oxydiren lässt, je concentrirter und saurer die Lösung ist, so zwar, dass man bei verschiedenen Concentrationen verschiedene Mengen der Oxydationsmittel zusetzen muss, um den Punkt, bei welchem sie vorwalten, zu erreichen (vergl. Analyt. Belege Nr. 90). Die vierte Methode ist unbrauchbar, weil die Titrirungen mit Zinnchlorür und saurem chromsaurem Kali schon an und für sich unzuverlässige Resultate liefern.

a. Maassanalytische Bestimmung mit Jod.

Auch bei dieser Methode erhält man nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbare Resultate, denn das Antimonoxyd hat in alkalischer Lösung nicht stets gleiches Streben in Antimonsäure überzugehen, sondern diese Neigung ist bei Gegenwart von viel kohlensaurem Alkali grösser, als bei Gegenwart von wenig, und wird erst bei einem gewissen Ueberschuss constant.

Man verfahre daher also:

Eine Menge, welche etwa 0,1 Grm. Antimonoxyd enthält, wird in ungefähr 10 CC. Weinsäure und Wasser gelöst, dann so viel kohlensaure Natronlösung zugefügt, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister, und lässt endlich titrirte Jodlösung (§. 146) eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Jodlösung zusetzt.

*) Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge zur ersten Abthl. 371. **) Poggend. Annal. 110. 634. ***) Poggend. Annal. 95. 204. †) Poggend. Annal. 94. 493.

2 Aeq. des verbrauchten Jods entsprechen 1 Aeq. Antimonoxyd.

Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend (Versuche Nr. 91). Die Anwendung des einfach-kohlensauren Natrons, welches Fr. Mohr bei seinen Versuchen benutzte, kann ich weniger empfehlen, da einfach-kohlensaures Natron schon an und für sich eine beträchtliche Menge Jod bindet, und zwar eine bei verschiedenem Wasserzusatz verschiedene (Anal. Belege Nr. 92), während dies bei doppelt-kohlensaurem Natron nicht der Fall ist (Anal. Belege Nr. 93). Vergleiche hierzu auch §. 127. 6. 1. nebst den Anal. Belegen N. 94.

b. Maassanalytische Bestimmung durch Ermittelung des aus Schwefelantimon ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs.

Wirkt kochende Salzsäure auf Schwefelantimon, so erhält man, es mag das Antimon als Dreifach- oder als Fünffach-Schwefelantimon vorhanden sein, auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Schwefelwasserstoff. Bestimmt man daher diesen, so erfährt man auch die Menge des Antimons.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dient derselbe Apparat, den Bunsen bei seinen jodometrischen Analysen anwendet (§. 130, Fig. 66). Die Grösse des Kochkölbchens entspreche der Menge des Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt, — für 0,4 bis 1,0 Grm. SbS_3 kann der Inhalt 200 CC. betragen. Der Bauch sei kugelförmig, der Hals ziemlich eng, lang und cylindrisch. Befindet sich das Schwefelantimon auf einem Filter, so bringt man es sammt diesem in das Kochkölbchen. — Die Salzsäure sei nicht zu concentrirt.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht am besten nach der §. 148. b. angegebenen Methode. Die von Schneider mitgetheilten analytischen Belege sind befriedigend. Man beachte, dass die Resultate falsch ausfallen müssten, sofern das Schwefelantimon Chlorantimon enthielte, wie dies der Fall sein würde, wenn man bei dem Fällen mit Schwefelwasserstoff den Zusatz der Weinsteinsäure unterliesse.

§. 126.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Das Metazinnsäurehydrat kann man in Lösung bringen, indem man es mit Salzsäure kocht, diese abgiesst und dann den Rückstand mit viel Wasser versetzt. Geglühtes Zinnoxyd, sowie in Säuren unlösliche Zinnoxydverbindungen lassen sich dadurch, dass man sie fein gepulvert

mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel schmelzt, zur Auflösung in Salzsäure vorbereiten. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser. In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt, ohne vorher gelöst worden zu sein. — Saure Zinnoxydlösungen, welche Salzsäure oder ein Chlormetall enthalten, lassen sich weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird als *Oxyd* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Behandlung mit Salpetersäure, durch Fällung als Oxydhydrat oder durch Fällung als Schwefelzinn. Die Vorschläge zur Bestimmung des Zinns auf maassanalytischem Wege sind sehr zahlreich; alle beruhen darauf, dass man das Zinn als Chlorür in Lösung bringt und dies in alkalischer oder in saurer Lösung in Chlorid überführt, aber nur einige liefern befriedigende Resultate.

Man kann verwandeln in:

Zinnoxyd:

a. *durch Behandeln mit Salpetersäure:* metallisches Zinn und diejenigen Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, sofern keine Chlorverbindungen zugegen sind;

b. *durch Fällung als Oxydhydrat:* alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten, sofern nichtflüchtige organische Substanzen und Eisenoxyd nicht zugegen sind;

c. *durch Fällung als Schwefelzinn:* alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei den Methoden a. und c. ist es gleichgültig, ob das Zinn als Oxydul oder Oxyd zugegen ist; die Methode b. setzt Oxyd voraus. — Die maassanalytischen Methoden lassen sich in allen Fällen anwenden, aber nur dann einfach und direct, wenn das Zinn als Chlorür in einer von anderen der Oxydation fähigen Körpern freien Lösung ist, oder leicht in solche gebracht werden kann. Wie man Zinnoxydul und Zinnoxyd neben einander bestimmt, wird im fünften Abschnitte gezeigt werden.

1. *Bestimmung des Zinns als Oxyd.*

a. Durch Behandeln mit Salpetersäure.

Diese Methode ist hauptsächlich üblich, um metallisches Zinn in Oxyd überzuführen. — Man übergiesst das fein zertheilte Metall in einem geräumigen Kolben nach und nach mit ziemlich starker reiner Salpetersäure (1,3 specif. Gew. etwa), den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase. — Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber, erhitzt man den Kolben längere Zeit gelinde, bis das entstandene Oxyd rein weiss erscheint und keine weitere Einwirkung der Säure mehr zu bemerken ist. Man spült jetzt

den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, fügt Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier fast nicht mehr röthet, trocknet, glüht und wägt. Das Glühen vollbringt man am besten in einem kleinen Porzellantiegel nach §. 53; doch lassen sich auch Platintiegel anwenden. Rothglühhitze genügt nicht, um alles Wasser zu entfernen; man muss daher zuletzt mittelst des Gasgebläses glühen. — Zinnverbindungen, welche frei von fixen Substanzen sind, lassen sich auch in der Art in Oxyd überführen, dass man sie in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlensaures Ammon wie bei saurem schwefelsaurem Kali (vgl. §. 97). Auch in diesem Falle ist zuletzt die Glühhitze möglichst zu steigern. — Eigenschaften des Rückstandes §. 91. Fehlerquellen keine.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Diese Methode setzt voraus, dass alles Zinn als Chlorid oder Oxyd vorhanden ist. Enthält daher eine Lösung Oxydul, so versetzt man sie mit Chlorwasser, leitet Chlor ein und erwärmt gelinde mit chlorsaurem Kali, bis das Oxydul in Oxyd, beziehungsweise Chlorid übergeführt ist. — Man fügt nunmehr Ammon zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann tropfenweise Salzsäure, bis er sich wieder klar gelöst hat, und sorgt so, dass die Lösung nur eine kleine Menge überschüssiger Salzsäure enthält. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit bringt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammon (oder von schwefelsaurem Natron) und erhitzt einige Zeit. Es schlägt sich hierdurch alles Zinn als Oxydhydrat nieder. Man decantirt drei Mal durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollends aus, trocknet und glüht. — Um gewiss zu sein, dass die Ausscheidung des Zinns vollendet ist, kann man vor dem Abfiltriren ein paar Tropfen der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit in eine erwärmte Auflösung von salpetersaurem Ammon oder schwefelsaurem Natron bringen. Entsteht hierdurch kein Niederschlag mehr, so ist die Zersetzung beendigt.

Dieses Verfahren, welches von J. Löwenthal herrührt, ist von demselben in meinem Laboratorium wiederholt geprüft worden*). Es liefert sehr genaue Resultate. Die Ausführung ist leicht und bequem. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $SnCl_2 + 2(NH_4O, NO_5) + 2HO = SnO_2 + 2NH_4Cl + 2(NO_5, HO)$, oder, bei Fällung mit schwefelsaurem Natron: $SnCl_2 + 4(NaO, SO_3) + 2HO = SnO_2 + 2NaCl + 2(NaO, HO, 2SO_3)$.

Auch durch Schwefelsäure lässt sich nach H. Rose**) das Zinn vollständig aus Lösungen fällen, welche es als Oxyd oder Chlorid enthalten.

*) Journ. f. prakt. Chem. 56. 366. **) Poggend. Annal. 112. 164.

Enthält die Lösung Metazinnsäure oder Metazinnchlorid, so wird die Fällung schon bei mässiger Verdünnung bewirkt, enthält sie dagegen die andere Modification des Zinnoxyds oder Chlorids, so ist sehr starke Verdünnung nothwendig. Ist freie Salzsäure nicht zugegen, so erfolgt die Fällung rasch, im anderen Falle sind mindestens 12 bis 24 Stunden zur vollen Beendigung erforderlich. Man lässt vollständig absitzen, bevor man filtrirt, wäscht gut aus (war Salzsäure zugegen, so lange bis das Filtrat mit Silberlösung klar bleibt), trocknet und glüht, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon, stark. Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen von Oesten lieferten genaue Resultate.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte, mässig saure Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. War Oxydulsalz in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mässig warmen Ort und filtrirt dann; war hingegen Oxydsalz zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes Zinnsulfid, so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden, und filtrirt dann. Das Auswaschen des Zinnsulfidniederschlages, der grosse Neigung hat, trüb durchs Filter zu gehen, bewirkt man am besten mit concentrirter Kochsalzlösung und verdrängt diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, das einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Bringt letzteres Salz im Filtrat keinen Nachtheil, so kann man das Auswaschen auch bloss mit Hülfe seiner Lösung bewerkstelligen (Bunsen*). Den noch nicht ganz trockenen Niederschlag bringt man mit dem Filter in einen Porzellantiegel und erhitzt bei Luftzutritt lange Zeit ganz gelinde, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist; dann erhitzt man stärker, endlich stark und behandelt — um etwaige Schwefelsäure zu entfernen — den Rückstand wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammon (siehe a.). — Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht Zinnsulfid, dessen Dämpfe zu Oxyd verbrennen (H. Rose). — Eigenschaften der Niederschläge §. 91. Resultate genau.

2. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die Bestimmung des Zinns durch Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid mit Hülfe von Oxydationsmitteln (saures chromsaures Kali, Jod, übermangansaures Kali etc.) bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, welche theils darin begründet sind, dass das Zinnchlorür Sauerstoff aus der Luft oder aus dem zum Verdünnen verwandten Wasser, und zwar mit unter verschiedenen Umständen verschiedener Geschwindigkeit, auf-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 13.

nimmt, theils darin, dass das Bestreben der Oxydationsmittel, das Zinnchlorür in Chlorid überzuführen, sich nicht ganz gleich bleibt, sondern beeinflusst wird so durch Verdünnung wie durch Anwesenheit grösseren oder kleineren Salzsäureüberschusses.

In den im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind nun diese Fehlerquellen so vermieden oder beschränkt, dass die Resultate befriedigend sind.

1. Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod in alkalischer Lösung (nach Lenssen *).

Man löst das zu prüfende Zinnoxydulsalz oder Zinn (am besten im Kohlensäurestrom) in Salzsäure (bei metallischem Zinn unter Zusatz von Platinblech **), fügt weinsteinsaures Natron-Kali, dann doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Zu der so entstehenden klaren alkalischen Lösung fügt man etwas Stärkelösung und setzt dann von einer mit Hülfe von Jodkalium bereiteten Jodlösung (§. 146) zu, bis bleibende Bläuung eintritt. 1 Aeq. verbrauchtes freies Jod (127) entspricht 1 Aeq. Zinn (59).

Lenssen erhielt durchweg befriedigende Resultate.

2. Titrirung des Zinnchlorürs nach Zusatz von Eisenchlorid.

Die Thatsache, dass sich Zinnchlorür in saurer Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid (oder auch Kupferchlorid) durch Oxydationsmittel weit genauer oxydiren lässt, als ohne diesen Zusatz, ist zuerst von Löwenthal ***) festgestellt worden; später veröffentlichte Stromeyer †) zu demselben Resultate führende Versuche nebst praktischen Bemerkungen über die beste Ausführung der Methode in verschiedenen Fällen. Die auf diese Art entstandenen und erprobten Methoden theile ich nachstehend mit.

a. Liegt Zinnchlorür oder ein Zinnoxydulsalz zur Analyse vor, so löst man es in reinem von Chlorür ganz freien Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure, verdünnt, titrirt mit Chamäleonlösung, macht einen Gegenversuch mit der gleichen Menge Wasser, welche man mit Eisenchlorid ähnlich gefärbt hat, zieht die so ermittelte zum Färben verbrauchte Chamäleonlösung von der erst verwandten Menge ab und berechnet aus dem Reste den Gehalt an Zinn.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $Sn\,Cl + Fe_2\,Cl_3 = Sn\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl$. Man ersieht, dass man somit nicht eigentlich das Zinnchlorür, sondern das durch seine Einwirkung entstandene Eisenchlorür, welches

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 200, und ferner Annal. d. Chem. und Pharm. 114. 113.

**) Lenssen fand den Zusatz von Platin nachtheilig; ein solcher erleichtert aber die Lösung sehr, und kein anderer Experimentator hat nachtheiligen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates beobachtet.

***) Journ. f. prakt. Chem. 76. 484. †) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 261.

bekanntlich gegen freien Sauerstoff weit weniger empfindlich ist, mit dem Chamäleon titrirt, — sowie, dass 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinn entsprechen. Hat man mehrere Zinnbestimmungen zu machen, so ist es bequem, den Wirkungswerth der Chamäleonlösung direct auf Zinn zu berechnen, indem man für je 56 Eisen 59 Zinn in Rechnung bringt.

b. Liegt metallisches Zinn zur Analyse vor, so kann man es entweder (zweckmässig unter Zusatz von Platin und in einer Kohlensäureatmosphäre) in Salzsäure lösen und die Lösung nach a. behandeln, oder man bringt es sogleich mit einer concentrirten, mit ein wenig Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung zusammen, worin es sich, wenn es fein zertheilt ist, schon in der Kälte rasch und ohne Wasserstoffentwickelung löst. Gelindes Erwärmen bringt keinen Nachtheil. Man titrirt alsdann und hat bei letzterer Berechnung die Gleichung $Sn + 2\,Fe_2\,Cl_3 = Sn\,Cl_2 + 4\,Fe\,Cl$ ins Auge zu fassen, also für 4 Aeq. = 112 Eisen, welche im Zustande des Chlorürs gefunden werden, 1 Aeq. = 59 Zinn in Rechnung zu bringen. Die Resultate sind natürlicherweise nur richtig, wenn nicht gleichzeitig Eisen vorhanden ist. Wäre dies der Fall, so ist mit der unreinen Zinnlösung nach c. zu verfahren.

c. Liegt eine Zinnchlorid oder Zinnoxyd oder auch eine Eisen enthaltende Verbindung vor, so löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, stellt ein Zinkblech 12 Stunden lang in die Lösung, streicht das gefällte Zinn mit einem Haarpinsel ab, wäscht es aus, löst es in Eisenchlorid und verfährt überhaupt nach b.

d. Liegt reines, aus saurer, von Zinnoxydul freier Zinnoxydlösung gefälltes Zinnsulfid vor, so bringt man es mit Eisenchlorid zusammen, erwärmt gelinde, filtrirt den Schwefel ab und titrirt. 4 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn, denn $Sn\,S_2 + 2\,Fe_2\,Cl_3 = Sn\,Cl_2 + 4\,Fe\,Cl + 2\,S$. Die von Stromeyer mitgetheilten analytischen Belege sind ganz befriedigend.

§. 127.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsen-Säure, welche nicht in Wasser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vor. — Metallisches Arsen, Schwefelarsen, sowie Arsenmetalle löst man in rauchender Salpetersäure oder auch in Königswasser, darin unlösliche schmelzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lösliches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd, oder man behandelt

die in Kalilauge suspendirten mit Chlor (§. 164. B. 7.). Sehr leicht lässt sich auf letztere Art auch in concentrirter Kalilauge gelöstes Schwefelarsen lösen. — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch andauernde Erhitzung mit rauchender Salpetersäure oder durch Erwärmung mit überschüssigem Königswasser oder Chlor bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure. Eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure kann nicht durch Eindampfen concentrirt werden, denn es entweicht mit den salzsauren Dämpfen Chlorarsen. Weniger leicht geschieht dies, wenn die Auflösung Arsensäure enthält. Doch ist es in allen Fällen anzurathen, wenn eine arsenhaltige salzsaure Lösung concentrirt werden soll, dieselbe zuvor alkalisch zu machen.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird entweder als *arsensaures Bleioxyd*, als *arsensaure Ammon-Magnesia*, als *arsensaures Uranoxyd*, als *arsensaures Eisenoxyd* oder als *Schwefelarsen* gewogen. Der Bestimmung als arsensaure Ammonmagnesia geht zuweilen eine Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon voran. Das Arsen lässt sich ferner auf *indirecte Weise*, sowie mittelst maassanalytischer Methoden bestimmen.

Man kann überführen in:

1. Arsensaures Bleioxyd:

Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung sind. (Salzbilder oder Säuren, welche mit Bleioxyd fixe Salze bilden, dürfen nicht zugegen sein.)

2. Arsensaure Ammon-Magnesia:

a. Durch directe Fällung: Arsensäure in allen Lösungen, die frei sind von solchen Säuren oder Basen, welche durch Magnesia oder Ammon gefällt werden würden.

b. Durch vorhergehende Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon: Arsensäure in allen Fällen, wenn gleichzeitig keine Phosphorsäure und keine die Molybdänsäure zersetzende Substanz zugegen ist.

3. Arsensaures Uranoxyd:

Arsensäure in allen Verbindungen, welche in Wasser und Essigsäure löslich sind.

4. Arsensaures Eisenoxyd:

Arsensäure in Lösungen, die frei sind von solchen Substanzen, die mit niederfallen, wenn zu ihrer Lösung Eisenchlorid, dann Ammon, beziehungsweise kohlensaurer Baryt, gesetzt wird.

5. Arsensulfür:

Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Maassanalytisch lässt sich das Arsen auf einfache und genaue Art

bestimmen, und zwar sowohl wenn es als arsenige Säure oder als arsenigsaures Alkali, als auch wenn es als Arsensäure oder arsensaures Alkali zugegen ist. Die maassanalytischen Bestimmungsweisen machen die früher üblichen indirecten gewichts-analytischen Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure ziemlich entbehrlich.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässeriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds hinzu (etwa fünf- bis sechsmal so viel als Arsensäure vorhanden), verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arsensaures Bleioxyd + Bleioxyd. — Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 92. Die Resultate sind genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest, fügt eine gewogene Menge überschüssigen Bleioxyds hinzu, verdampft zur Trockne und glüht im bedeckten Tiegel aufs Vorsichtigste, bis alles salpetersaure Bleioxyd zersetzt ist. Der Rückstand besteht alsdann ebenfalls aus Arsensäure + Bleioxyd. — Diese Methode erfordert grosse Vorsicht, denn beim Glühen des salpetersauren Bleioxyds entsteht leicht durch Decrepitiren Verlust.

2. *Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia.*

a. Durch directe Fällung.

Diese zuerst von Levol empfohlene Methode setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure in Lösung ist. Wenn dies nicht der Fall, erwärmt man die Lösung in einem geräumigen Kolben gelinde mit Salzsäure und fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, worauf man sie in gelinder Wärme stehen lässt, bis der angeführte Geruch nur noch schwach ist.

Man versetzt nun die Arsensäurelösung zuerst mit Ammon im Ueberschuss, wodurch sie — auch nach einigem Stehen — nicht getrübt werden darf, und fügt sodann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zu, welche so viel Salmiak enthält, dass sie durch Ammon nicht mehr getrübt wird. (Am besten ist es, eine solche bereits mit Ammon versetzte Magnesialösung vorräthig zu halten, §. 62. 6.) Die stark nach Ammon riechende Flüssigkeit lässt man 12 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch

ein gewogenes Filter, bringt — um so wenig wie möglich Waschwasser zu bekommen — den Niederschlag mit Hülfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter und wäscht denselben alsdann mit kleinen Mengen einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz geringes Opalisiren zeigt. Den Niederschlag trocknet man bei 105 bis 110⁰ C. und wägt ihn. Er hat die Formel $As O_5$, $2 Mg O$, $N H_4 O$ + aq. *). — Seine Eigenschaften siehe §. 92. Dieses Verfahren liefert zwar befriedigende, aber — in Folge der merklichen Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia auch in ammonhaltigem Wasser — doch stets etwas zu niedrige Resultate. — Man kann den Fehler verringern, wenn man das Filtrat (ohne das Waschwasser) misst und für je 16 CC. 1 Milligramm arsensaure Ammon-Magnesia der direct gewogenen zuzählt. Die Correction auch auf das Waschwasser auszudehnen, ist unzulässig, da man es nicht als gesättigte Lösung betrachten kann.

b. Durch vorhergehende Abscheidung als arsenikmolybdänsaures Ammon.

Man versetzt die saure, von Phosphorsäure und Kieselsäure freie Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, welcher man Salpetersäure bis zur Wiederlösung des anfangs entstandenen Niederschlages zugesetzt hat, und verfährt überhaupt gerade so wie bei Phosphorsäure §. 134. b. β. Die aus der ammoniakalischen Lösung des arsenikmolybdänsauren Ammons durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium ausgeschiedene arsensaure Ammon-Magnesia behandelt man nach a. Resultate befriedigend.

3. *Bestimmung als arsensaures Uranoxyd.*

Man versetzt die Arsensäurelösung mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Essigsäure bis zum starken Vorwalten, fällt alsdann mit einer Auflösung von essigsaurem Uranoxyd und verfährt überhaupt genau so, wie es §. 134. c. bei der entsprechenden Phosphorsäurebestimmung angegeben werden wird. Der eigelbe Rückstand ist $2 Ur_2 O_2$, $As O_5$. 100 Thle. desselben enthalten 28,71 Thle. Arsensäure. Resultate genau, vergleiche Analytische Belege Nr. 95.

4. *Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd* (nach Berthier und v. Kobell).

a. Die Lösung enthält keine anderen fixen Basen als Alkalien.

Man setzt eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung von bekanntem

*) Trocknet man den Niederschlag nur im Wasserbade, so muss das Trocknen ausserordentlich lange fortgesetzt werden, wenn der Wassergehalt obiger Formel erreicht werden soll. Bei kürzerem Trocknen im Wasserbade enthält die Verbindung zwischen 1 und 3 Aeq. Wasser.

Gehalte hinzu und fällt dann mit Ammon. (Der Niederschlag muss rothbraun sein, sonst war die Menge der zugesetzten Eisenoxydlösung zu gering.) Man lässt längere Zeit in gelinder Wärme stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet und erhitzt anfangs höchst gelinde (damit das Ammon bei einer Temperatur ausgetrieben wird, bei welcher es noch nicht reducirend auf die Arsensäure wirkt), allmählich stärker, endlich zum starken Glühen, bis das Gewicht constant bleibt. Der Rückstand ist basisch arsensaures Eisenoxyd + Eisenoxyd, oder, in anderem Ausdrucke, Eisenoxyd + Arsensäure. Zieht man die bekannte Menge des ersteren ab, so bleibt die Menge der letzteren. — Eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte stellt man sich für den vorliegenden Zweck am besten dar, indem man feinen Eisendraht in Salpetersäure unter Erhitzen auflöst, die Auflösung angemessen verdünnt, aus 10 CC. das Eisenoxyd mit Ammon ausfällt und nach §. 113. 1. a. bestimmt. Ein geringer Kieselsäuregehalt der Eisenoxydlösung ist alsdann ohne nachtheiligen Einfluss, weil derselbe sowohl bei der Feststellung des Eisenoxydgehaltes, als bei der Anwendung zur Arsensäurebestimmung mitgewogen wird.

b. Die Lösung enthält anderweitige fixe Basen.

Man ändert alsdann nach v. Kobell das Berthier'sche Verfahren in folgender Weise, vorausgesetzt, dass die vorhandenen Basen durch kohlensauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden. Zu der mit der Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte versetzten Flüssigkeit fügt man statt des Ammons überschüssigen kohlensauren Baryt (ein grosser Ueberschuss von freier Säure kann vorher zweckmässig mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt werden, doch muss die Flüssigkeit noch klar bleiben), lässt in der Kälte mehrere Stunden stehen und wäscht den Niederschlag (der alles Eisenoxyd, alle Arsensäure und überschüssigen kohlensauren Baryt enthält) mit kaltem Wasser erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet ihn, glüht gelinde, aber längere Zeit, und wägt. Man löst den Rückstand in Salzsäure, bestimmt darin die Barytmenge mittelst Schwefelsäure, berechnet den erhaltenen schwefelsauren Baryt auf kohlensauren und zieht diesen nebst der bekannten Quantität des Eisenoxyds von dem Gesammtrückstande ab. Es resultirt so das Gewicht der Arsensäure. — Dies Verfahren setzt die Abwesenheit von Schwefelsäure voraus. Sollte solche zugegen sein, so müsste man sie mit Chlorbaryum ausfällen und den Niederschlag abfiltriren, bevor der kohlensaure Baryt zugesetzt wird.

5. *Bestimmung als Arsensulfür.*

a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man fällt mit Schwefelwasserstoff und vertreibt dessen Ueberschuss

durch Kohlensäure. Verfahren wie bei Antimon, §. 125. 1. Den Niederschlag von Arsensulfür wäscht man aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Theilchen des Niederschlages, welche an der Glasröhre so fest haften, dass sie mechanisch nicht zu entfernen sind, löst man in etwas Ammon und fällt sie wieder mit Salzsäure. — Eigenschaften des Niederschlages §. 92. Resultate genau.

Sollte die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz (Eisenoxyd, Chromsäure etc.) enthalten, so dass das Gewicht des Niederschlages seines Gehaltes an freiem Schwefel halber keinen richtigen Schluss auf die Menge des darin enthaltenen Arsens gestattet, so löst man den Niederschlag in concentrirter Kalilauge und leitet Chlor ein (148. II. 2. b.). Man kann alsdann in der erhaltenen klaren Lösung, welche den Schwefel als Schwefelsäure, das Arsen als Arsensäure enthält, entweder diese nach 2. a., oder jene bestimmen. Im letzteren Falle berechnet man die Schwefelsäure auf Schwefel und zieht dessen Gewicht ab von dem des schwefelhaltigen Schwefelarsens. Arsenverlust durch Verflüchtigung von Chlorarsen findet bei dieser Art, das Schwefelarsen zu oxydiren, da die Lösung alkalisch bleibt, nicht statt. — Auch durch Salpetersäure lässt sich der Zweck gut erreichen. Man bediene sich ganz starker rauchender Säure von 86° C. Siedepunkt, nicht aber einer Säure von 1,42 spec. Gewicht, weil bei deren hohem Siedepunkte der ausgeschiedene Schwefel zum Schmelzen kommen, also sich nur langsam oxydiren würde. Den scharf getrockneten Niederschlag bringe man in ein Porzellanschälchen, übergiesse mit einem ziemlich grossen Ueberschuss der rauchenden Salpetersäure, bedecke das Gefäss sofort mit einer flachen Glasschale und erhitze, sobald die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Das getrocknete Filter behandelt man gesondert auf ganz gleiche Weise und bewirkt schliesslich vollständigere Zerstörung der organischen Materien dadurch, dass man die etwas verdünnte Lösung mit chlorsaurem Kali gelinde erwärmt (Bunsen*). Man kann auch die dem Filter anhaftenden Spuren von Schwefelarsen mit Ammon ausziehen, die Lösung in einem besonderen Schälchen verdampfen und das zurückbleibende Arsensulfür nach obiger Angabe oxydiren. In den vereinigten Lösungen fällt man schliesslich die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2). — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammon, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, gibt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt. Kleine Mengen beigemengten freien Schwefels lassen sich ohne Schwierigkeit mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, nachdem man den feuchten Niederschlag zunächst zur Verdrängung des Wassers 2 Mal mit absolutem Alkohol behandelt hat; bei grösseren Schwefelmengen jedoch kann ich diese Methode nicht empfehlen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 10.

b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man erhitzt in dem Falle die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit, zweckmässig auf einer Eisenplatte, auf etwa 70° C. und leitet gleichzeitig Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Fällung erfolgt. Der entstehende Niederschlag ist stets ein Gemenge von Schwefel und Arsensulfür, indem bei Anwesenheit von Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel erst Reduction zu arseniger Säure, dann Zerlegung der letzteren eintritt (H. Rose*). Nur wenn ein Fünffach-Schwefelarsen enthaltendes Sulfosalz durch Säure zerlegt wird, ist der Niederschlag kein Gemenge von Schwefel mit Arsensulfür, sondern wirkliches Fünffach-Schwefelarsen (A. Fuchs**). — Mag nun der Niederschlag von dieser oder von jener Beschaffenheit sein, stets muss darin nach dem Trocknen und Wägen nach der in 5. a. angegebenen Weise entweder das Arsen oder der Schwefel bestimmt werden.

6. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

a. Methoden, welche die Anwesenheit von arseniger Säure voraussetzen.

1. Nach Fr. Mohr***). Die Methode beruht auf demselben Principe, wie die bei Antimonoxyd §. 125. 3. a. angegebene, d. h. arsenige Säure geht in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure über ($As\,O_3 + 2\,Na\,O + 2\,J = As\,O_5 + 2\,Na\,J$).

Hat man somit arsenige Säure oder ein arsenigsaures Alkali in wässeriger Lösung, so versetzt man eine abgewogene oder abgemessene Menge derselben, welche etwa 0,1 Grm. $As\,O_3$ enthält, mit 20 CC. einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit Wasser gereinigtem doppelt-kohlensaurem Natron, fügt etwas dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung von bekanntem Gehalte (§. 146) hinzu, bis die Jodamylumreaction eben eintritt, und bringt für 2 Aeq. des verbrauchten Jods 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung. Ist die Lösung der arsenigen Säure sauer, so neutralisirt man sie erst mit reinem kohlensaurem Natron, ist sie dagegen alkalisch, mit reiner Salzsäure, bevor man das doppelt-kohlensaure Natron zusetzt. Dass in der Lösung keine die Jodlösung zersetzenden Substanzen ($S\,O_2$, $S_2\,O_2$) vorhanden sein dürfen, versteht sich von selbst. Die so zu erhaltenden Resultate sind genau, vergl. Anal. Belege Nr. 94. Aus den dort angeführten Versuchen ersieht man, dass man auch einfach-kohlensaures Natron statt des doppelt-kohlensauren verwenden kann. Der Grund, dass dessen Ueberschuss unter diesen Umständen weniger schädlich ist, als wenn man Jod auf eine reine wässerige Lösung des Salzes wirken lässt,

*) Poggend. Annal. 107. 186. — **) In meinem Laboratorium kürzlich festgestellt und demnächst zur Veröffentlichung kommend. — ***) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode S. 295.

wie in Nr. 92, ist darin zu finden, dass nur das neutrale Salz auf Jod wirkt, nicht aber ein solches, welches etwas mehr Kohlensäure enthält als das neutrale. In diesen Zustand ging nun bei meinen Versuchen das Salz über, weil erstens die Lösung der arsenigen Säure schwach sauer war und weil zweitens beim Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure mehr Natron gebunden und somit Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird. Sicherer aber bleibt immer die Verwendung doppelt-kohlensauren Salzes.

2. Nach Bunsen *). Die Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

aa. Wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kocht, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor ($2\,CrO_3 + 6\,ClH = CrCl_3 + 3\,Cl + 6\,HO$).

bb. Geschieht dies aber in Gegenwart von nicht überschüssiger arseniger Säure, so entweicht nicht die der Chromsäure entsprechende Menge Chlor, sondern so viel weniger, als nothwendig ist, um aus der arsenigen Säure Arsensäure zu machen ($AsO_3 + 2\,Cl + 2\,HO = AsO_5 + 2\,ClH$). Folglich hat man für 2 Aeq. Chlor, welche man mittelst der Chromsäure zu wenig erhalten hat, 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

cc. Die Quantität des Chlors wird bestimmt, indem man die Menge des Jods bestimmt, welche dadurch aus Jodkalium freigemacht wird.

Ich begnüge mich hier damit, die Principien auseinandergesetzt zu haben. Auf die Ausführung komme ich bei der Bestimmung der Chromsäure zurück.

3. Weniger empfehlenswerth als die auf der Oxydation der arsenigen Säure durch Jodlösung bei Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Natron beruhende Methode sind die Verfahrungsweisen, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure durch übermangansaures oder chlorsaures Kali in saurer Lösung beruhen, wie solche von Kessler **), Péan de Saint-Gilles ***) und Anderen empfohlen worden sind, weil diese Methoden nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn bei der Bestimmung des Wirkungswerthes der Oxydationsmittel und bei ihrer Anwendung die Bedingungen in Betreff der Menge freier Säure und des Wassers dieselben sind. Vergl. Analyt. Belege Nr. 96.

b. Methode, welche die Anwesenheit von Arsensäure voraussetzt.

Die Methode beruht auf der Ausfällung der Arsensäure durch Uranoxydlösung und auf der Erkennung des Endes der Reaction mit Ferrocyankalium. Sie ist also dieselbe, welche für Phosphorsäure Leconte angeregt, Neubauer †) aber und später Pincus ††) in Aufnahme gebracht haben.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 290. — **) Poggend. Annal. 96. 204 und 113. 134. — ***) Compt. rend. 1858. p. 624. — Journ. f. prakt. Chem. 73. 474. — †) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde Bd. IV, S. 228. — ††) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104.

Bödeker*), welcher das Verfahren für Arsensäure zuerst angewandt hat, empfiehlt die Anwendung einer salpetersauren Uranoxydlösung, weil diese haltbarer ist als die bisher angewandte essigsaure Lösung, welche sich durch Lichteinwirkung allmählich zersetzt.

Die Uranoxydlösung hat die richtige Concentration, wenn im Liter etwa 20 Grm. Uranoxyd enthalten sind. Man sorge, dass dieselbe möglichst wenig freie Säure enthält. Die Feststellung ihres Wirkungswerthes kann man mit Hülfe von reinem arsensaurem Natron oder mittelst einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure bewirken, welche letztere man durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure verwandelt. Die Lösung macht man mit Ammon stark alkalisch, dann mit Essigsäure recht deutlich sauer. Man lässt nun die Uranlösung aus der Bürette langsam und unter sehr gutem und anhaltendem Umrühren zufliessen, bis ein auf Porzellan ausgebreiteter Tropfen der Mischung, wenn man in seine Mitte ein Tröpfchen Ferrocyankaliumlösung bringt, eine deutliche, rothbräunliche Grenzlinie zwischen den beiden Flüssigkeiten erkennen lässt. Nachdem man den Stand der Bürette abgelesen, bezeichnet man das Niveau der Mischung im Becherglase mit einem angeklebten Papierstreifchen, entleert und reinigt das Glas, füllt es mit Wasser unter Zusatz von etwa eben so viel Ammon und Essigsäure, als man bei der Probe angewandt hatte, und lässt aus der Bürette vorsichtig etwas Uranlösung einträpfeln, bis ein herausgenommener Tropfen, mit einem kleinen Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf Porzellan in Berührung gebracht, eine ebenso deutliche Grenzlinie liefert, als bei der Probe. Die so ermittelte Menge der Uranlösung gibt den Ueberschuss derselben an, welcher zugesetzt werden musste, um die Endreaction bei der herrschenden Verdünnung erkennbar zu machen. Man zieht sie von der bei der Probe verbrauchten Uranlösung ab und erhält alsdann den Wirkungswerth der Uranlösung für Arsensäure genau.

Bei der Ausführung einer Arsenbestimmung bringt man das Arsen zunächst in die Form von Arsensäure, sorgt für eine klare, essigsaures Ammon und etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung (in welcher Alkalien, alkalische Erden oder Zinkoxyd, nicht aber solche Metalle, welche mit Blutlaugensalz gefärbte Niederschläge geben, wie etwa Kupfer, enthalten sein dürfen) und verfährt dann genau so, wie es bei der Feststellung des Wirkungswerthes angegeben worden. Namentlich unterlässt man auch hier nicht, die angegebene Correction auf Grundlage eines eigenen Versuches vorzunehmen; denn nur so werden die Fehler vermieden, welche aus verschiedener Concentration der Arsensäurelösungen bei Feststellung des Wirkungswerthes und bei Anwendung der Uranlösung hervorgehen müssten. — Die Resultate zweier von Bödeker vorgenommener Arsenbestimmungen sind befriedigend. — Die gute Ausführung der Methode erfordert Uebung.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 195.

7. *Bestimmung der arsenigen Säure durch indirecte Gewichtsanalyse.*

a. Nach H. Rose. Man fügt zu der unter Ausschluss oxydirender Substanzen bereiteten salzsauren Lösung eine überschüssige Menge gelösten Natrium- oder Ammonium-Goldchlorids, lässt einige Tage kalt, oder bei verdünnten Lösungen in gelinder Wärme digeriren und bestimmt das ausgeschiedene Gold nach §. 123. Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein weiteres Gold mehr ausscheidet. 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure.

b. Nach Vohl*). Man bringt die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis und freier Schwefelsäure zusammen ($3 AsO_3 + 4 CrO_3 = 3 AsO_5 + 2 Cr_2O_3$), bestimmt dann die noch vorhandene Chromsäure nach der §. 130 c. angegebenen Methode und berechnet aus der nicht mehr vorhandenen, d. h. der durch die arsenige Säure reducirten, die Menge dieser letzteren nach obigem Schema.

Anhang zur sechsten Gruppe.

§. 128.

8. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure führt man zum Behufe ihrer Bestimmung entweder in *Molybdänoxyd*, in *molybdänsaures Bleioxyd* oder in *Zweifach-Schwefelmolybdän* über.

a. Reine Molybdänsäure (MoO_3), und ebenso molybdänsaures Ammon, kann man zum Behufe ihrer Analyse durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu Oxyd (MoO_2) reduciren. Es geschieht entweder in einem Porzellanschiffchen, welches man in eine weitere Glasröhre einschiebt, oder in einem Platin- oder Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel (§. 108. Fig. 61 und 62). Man erhitzt so lange, bis das Gewicht unverändert bleibt. Die Temperatur darf gelinde Glühhitze nicht übersteigen, sonst könnte das Oxyd weiteren Sauerstoff verlieren und theilweise in Metall übergehen. Bei molybdänsaurem Ammon muss anfangs wegen des stattfindenden Schäumens sehr langsam und schwach erhitzt werden.

b. Aus alkalischen Lösungen fällt man die Molybdänsäure am besten mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem man das freie Alkali in verdünnter Lösung mit Salpeter-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 219.

säure neutralisirt und etwa hierbei in Freiheit gesetzte Kohlensäure hat entweichen lassen. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag sinkt nach mehrstündigem Stehen zusammen; er ist in der überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas löslich ist. Man entfernt den getrockneten Niederschlag so viel als möglich vom Filter und bestimmt darin den Molybdängehalt nach a. (H. Rose), oder man mischt den Niederschlag sammt der Filterasche mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds, glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, fügt etwas salpetersaures Ammon zu, glüht wieder und wägt. Was mehr erhalten wird als das Gewicht des Bleioxyds, ist Molybdänsäure (Seligsohn*).

c. Die Fällung des Molybdäns als Schwefelmolybdän ist stets eine missliche Operation. Uebersättigt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtrirt ab, so ist Filtrat und Waschwasser gewöhnlich noch gefärbt. Man muss sie daher erwärmen und wieder mit Schwefelwasserstoff versetzen und dies später nöthigenfalls nochmals wiederholen, bis das Waschwasser wenigstens fast ganz farblos ist. — Besser gelingt die Ausfällung, wenn man das Schwefelmolybdän in einem relativ bedeutenden Ueberschuss von Schwefelammonium gelöst hat und es, nachdem die Flüssigkeit rothgelb geworden, nun durch Salzsäure ausfällt. Zenker**) räth dann zu kochen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist, und mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser auszuwaschen. — Das braune Schwefelmolybdän sammelt man auf gewogenem Filter und bestimmt in einem aliquoten Theil den Molybdängehalt, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre wie in a. erhitzt. Das braune Schwefelmolybdän geht dabei in graues (MoS_2) über (H. Rose).

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 472. — **) Journ. f. prakt. Chem. 58. 259.

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Erste Abtheilung.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

§. 129.

1. **Die arsenige Säure und Arsensäure**

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 127) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen wird im fünften Abschnitte besprochen werden.

§. 130.

2. **Chromsäure.**

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd* oder als *chromsaures Bleioxyd.* Sie lässt sich aber auch aus der Menge Kohlensäure bestimmen, die sie bei Einwirkung auf überschüssige Oxalsäure entwickelt, sowie durch maassanalytische Verfahrungsweisen. — Bedient man sich der ersten Methode, so übersehe man nicht, dass 1 Aeq. Chromoxyd ($Cr_2\,O_3$) 2 Aeq. Chromsäure 2 ($Cr\,O_3$) entspricht.

a. *Bestimmung als Chromoxyd.*

α. Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 106). Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu bemerken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit

Ammon fällen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat. — Resultate genau.

β. Man fällt die neutrale oder durch Salpetersäure schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt den entstandenen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Chromoxyd (H. Rose).

b. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fügt Essigsäure zu bis zur stark sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der ausgewaschene Niederschlag wird entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen, oder aber nach §. 53 gelinde geglüht und gewogen. Eigenschaften desselben §. 93. 2. Resultate genau.

c. *Bestimmung mittelst Oxalsäure* (nach Vohl).

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so gibt erstere Sauerstoff an diese ab, es entsteht Chromoxyd und Kohlensäure entweicht ($2\,Cr\,O_3 + 3\,C_2\,O_3 = Cr_2\,O_3 + 6\,C\,O_2$). 3 Aeq. Kohlensäure (66) entsprechen somit 1 Aeq. Chromsäure (50,24). Die Ausführung geschieht ganz in derselbe Weise, welche §. 230 bei der Prüfung des Braunsteins angeführt werden wird. Für je 1 Thl. Chromsäure sind $2^1/_4$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Soll im Rückstande mit der Chromsäure in Verbindung gewesenes Alkali bestimmt werden, so wendet man oxalsaures Ammon an.

d. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

α. Nach Schwarz.

Das Princip dieser vollkommen genauen Methode ist dasselbe, welches dem Penny'schen Verfahren, das Eisen zu bestimmen (§. 112. 2. b.), zu Grunde liegt.

Die Ausführung ist einfach. Man vermischt eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydulauflösung, deren Gehalt an Oxydul man vorher nach §. 112. 2. a. oder b. festgestellt hat, oder die Lösung einer abgewogenen Menge vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit der durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung und bestimmt alsdann die noch vorhandene Menge des Eisenoxyduls nach §. 112. 2. a. oder b. Aus der Differenz ergibt sich, wie viel Eisen durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden ist. 6 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustand des Oxyduls in den des Oxyds übergehen, reduciren 2 Aeq. Chromsäure

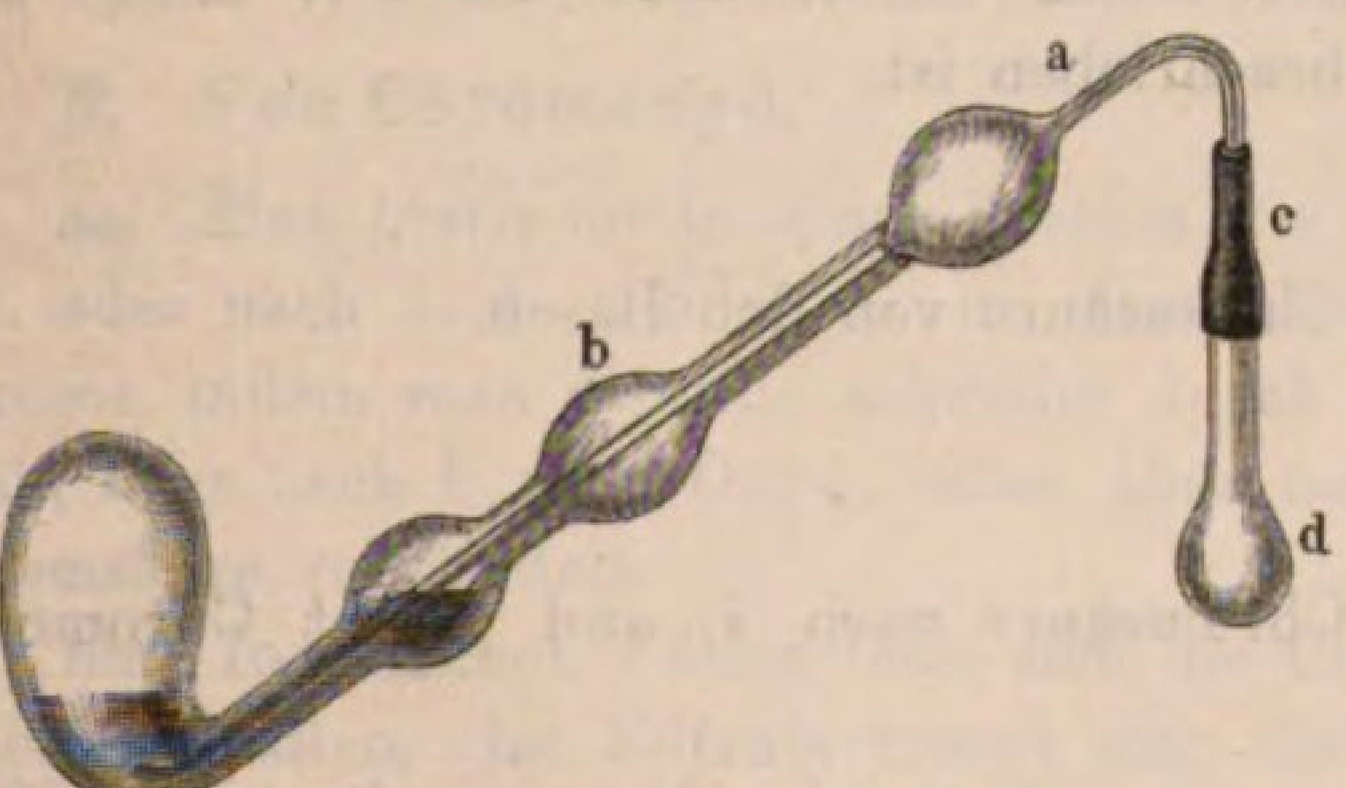
($6FeO,SO_3 + 2CrO_3 + 6SO_3 = 3(Fe_2O_3, 3SO_3) + Cr_2O_3, 3SO_3$), oder 1 Grm. Eisen enspricht 0,5981 Chromsäure. Soll diese Methode der Chromsäurebestimmung bei chromsaurem Bleioxyd angewandt werden, so zerreibt man dasselbe nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit Salzsäure aufs Innigste, fügt dann Wasser zu und titrirt endlich.

β. Nach Bunsen*).

Kocht man ein chromsaures Salz mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor. Z. B.: $KO, 2CrO_3 + 7ClH = KCl + Cr_2Cl_3 + 7HO + 3Cl$. — Leitet man das entweichende Gas in überschüssige Jodkaliumlösung, so setzen die 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dies nach der in §. 146 zu beschreibenden Methode, so erfährt man die Menge der Chromsäure, denn 3 Aeq. Jod = 381 entsprechen 2 Aeq. Chromsäure = 100,48.

Der Versuch wird auf folgende Art ausgeführt: Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes (etwa 0,3 bis 0,4 Gramm) in das vor der Lampe geblasene, nur 36 bis 40 CC. fassende Kölbchen *d* (Fig. 66), füllt dasselbe mit reiner (von Chlor und schwefliger Säure freier) rauchender Salzsäure zu $^2/_3$ an und steckt das mit einer Kugel versehene Entwickelungsrohr *a* mittelst einer dickwandigen, gut schliessenden vulkanisirten Kautschukröhre *c* auf den Hals des Kölbchens. Man sieht, *a* ist eine umgebogene, unten zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogene Pipette. Ein Verlust an Chlor ist bei dem Zusatz der Salzsäure nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst beim Erwärmen beginnt. Man senkt jetzt das Entwickelungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung**) zu $^1/_3$ angefüllten Retorte, welche ungefähr 160 CC. fasst und an deren Halse zwei kleine, vor der Lampe geblasene Erweiterungen angebracht sind, von denen die untere zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgepressten Flüssigkeit, die obere zur weiteren Sicherstellung gegen Herausspritzen dient. Man erhitzt nunmehr das Kölbchen vorsichtig. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und

Fig. 66.



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 279. — **) 1 Thl. reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 10 Thln. Wasser. Die Flüssigkeit darf, unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure, keine Bräunung zeigen.

durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Sobald das Kochen beendigt ist, fasst man das Kautschukrohr *c* mit der linken Hand und hebt, während man die Lampe mit der Rechten stets unter dem Kölbchen hält, *a* so weit aus der Retorte, dass die gekrümmte Spitze sich in der Kugel *b* befindet. Jetzt nimmt man erst die Lampe, dann das Kölbchen weg, taucht die Retorte in kaltes Wasser, um sie abzukühlen, schwenkt die darin enthaltene Flüssigkeit hin und her, damit sich alles ausgeschiedene Jod in der überschüssigen Lösung des Jodkaliums auflöst, giesst nach völligem Abkühlen die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Retorte nach und verfährt nach §. 146. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate. — Der oben empfohlene Apparat bietet dem von Bunsen angewandten und empfohlenen gegenüber einige kleine Modificationen, die mir zweckmässig erschienen sind. Bunsen's Entwickelungsröhre hat keine Kugel und ist unten entweder durch ein Glas- oder Kautschukventil geschlossen, welches dem Gase den Austritt, der Flüssigkeit aber nicht das Eintreten in die Röhre gestattet, — seine Retorte hat nur eine Kugel am Halse.

Man erkennt, dass diese Methode der Chromsäurebestimmung einfach darauf beruht, dass man die Chlormenge bestimmt, welche sich beim Kochen der chromsauren Verbindung mit starker Salzsäure entwickelt, und es liegt auf der Hand, dass man statt der angegebenen Bunsen'schen Methode zur Bestimmung des freien Chlors auch die Fr. Mohr'sche wählen kann, welche §. 142 beschrieben ist.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. *Der ersten Gruppe*:

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 155.

β. Man mengt das chromsaure Kali oder Natron mit etwa 2 Thln. trockenem Salmiakpulver und erhitzt das Gemenge vorsichtig. Im Rückstande bleiben die Chlormetalle der Alkalien und Chromoxyd, welche durch Wasser getrennt werden.

γ. Chromsaures Ammon führt man durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd über. Das Ammon bestimmt man in einer besonderen Portion nach §. 99, 3.

b. *Der zweiten Gruppe*:

α. Man schmelzt die Verbindung mit 4 Thln. kohlensauren Natronkalis. Beim Behandeln mit heissem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I. — Das Schmelzen

mit kohlensaurem Alkali kann, wie H. Rose*) gezeigt hat, bei chromsaurem Baryt (und gewiss auch bei Strontian und Kalk) ersetzt werden durch blosses Kochen mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, da hierdurch das Salz leicht und vollständig zerlegt wird.

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt Chromoxyd und alkalische Erde nach §. 156.

γ. Chromsaure Magnesia, überhaupt in Wasser lösliche Verbindungen der Chromsäure mit alkalischen Erden, lassen sich auch in der Weise leicht zerlegen, dass man die Chromsäure nach I. a. β. oder I. b. bestimmt und im Filtrat die Magnesia vom überschüssig zugesetzten Quecksilber- oder Bleisalz nach §. 162 scheidet.

δ. Chromsauren Baryt, Strontian und Kalk kann man auch nach der II. a. β. angegebenen Methode zerlegen, vergl. Bahr, Analyse des zweifach-chromsauren Baryts, Kalks etc.**).

c. *Der dritten Gruppe:*

α. Von Thonerde.

Man fällt aus der Lösung die Thonerde durch Ammon oder kohlensaures Ammon (§. 105), im Filtrat bestimmt man die Chromsäure nach I. (Vergleiche auch §. 157.)

β. Von Chromoxyd.

aa. Man bestimmt in einer Portion die Menge der Chromsäure nach I. c. oder nach 1. d. α. oder β., in einer zweiten die Gesammtmenge des Chroms, indem man dieselbe entweder durch vorsichtiges Glühen mit Salmiak, oder nach I. a. in Oxyd, oder aber nach §. 106. 2. zuerst ganz in Chromsäure verwandelt.

bb. In manchen Fällen lässt sich die Chromsäure nach I. a. β. oder nach I. b. fällen. Im Filtrate trennt man alsdann Chromoxyd und Quecksilberoxydul, beziehungsweise Bleioxyd nach §. 162.

cc. Die wasserhaltigen Verbindungen des Chromoxyds mit der Chromsäure, wie man sie durch Fällung einer Chromoxydlösung mit einer Lösung von chromsaurem Kali etc. bekommt, lassen sich auch in der Art analysiren, dass man sie in einer Kugelröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr unter Anwendung eines trockenen Luftstroms glüht (Fig. 40 in §. 36). Die gesammte Gewichtsabnahme entspricht dem entwichenen Sauerstoff und Wasser. Zieht man davon ab die aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bekannt gewordene Menge des letzteren, so erfährt man die Menge des entwichenen Sauerstoffes und hat für 3 Aeq. desselben 2 Aeq. Chromsäure in Rechnung zu bringen. Die Menge des Chromoxyds ergibt sich, wenn man von dem Glührückstande die der gefundenen

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166. — **) Journ. f. prakt. Chem. 60. 60.

Chromsäure entsprechende Menge Chromoxyd abzieht. Vogel*) und Storer und Elliot**) bedienten sich dieser Methode.

d. *Der vierten Gruppe*:

α. Man verfährt wie in b. α. angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas vornehmen. Apparate wie Fig. 62 in §. 108.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 160.

e. *Der fünften und sechsten Gruppe*:

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Reduction der Chromsäure durch schweflige Säure, mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. und 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 115 bis §. 127), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol, und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol (vergl. §. 162). Man versäume nicht, die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so ist derselbe abzufiltriren, zu wägen und in Rechnung zu bringen (vergleiche auch §. 130. I. d.).

Anhang zur ersten Abtheilung.

§. 131.

1. Selenige Säure.

Hat man die selenige Säure in wässeriger oder salzsaurer Lösung (die nöthigenfalls von Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure befreit ist), so fällt man daraus das Selen durch gasförmige schweflige Säure, oder — bei Säureüberschuss — durch schwefligsaures Natron oder schwefligsaures Ammon. Man erhitzt alsdann $^1/_4$ Stunde zum Kochen, wobei der anfangs rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Man prüft, ob durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure kein Selen mehr gefällt wird, sammelt das ausgeschiedene auf einem gewoge-

*) Journ. f. prakt. Chem. 77. 484. — **) Proceedings of the American Academy Vol. V. 198.

nen Filter, trocknet bei einer 100° C. nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt.

Da H. Rose*) nachgewiesen hat, dass Salzsäure zur vollständigen Reduction der selenigen Säure nothwendige Bedingung ist, so ist jene, sofern sie nicht vorhanden, zuzusetzen. — Das von dem gefällten Selen ablaufende Filtrat dampft man der Sicherheit wegen bis auf ein kleines Volumen ein, kocht mit starker Salzsäure, um etwa vorhandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und prüft nochmals mit schwefliger Säure, ob kein Selen mehr gefällt wird.

In Betreff der Trennung der selenigen Säure von den Basen sei hier kurz Folgendes erwähnt:

a. Sind die Basen der Art, dass sie durch schweflige Säure und Salzsäure nicht verändert werden, so kann man das Selen geradezu nach der eben angegebenen Art fällen; das Filtrat liefert — mit Schwefelsäure verdampft — die Basis als Sulfat.

b. Von den Basen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, kann man die selenige Säure durch Schwefelwasserstoff trennen. Der Niederschlag ist, nach H. Rose, ein Gemenge von 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel. Trocknet man ihn bei oder etwas unter 100° C., so lässt sich daraus das Gewicht des Selens mit Genauigkeit berechnen. — Sollte aber weiterer Schwefel dem Niederschlage beigemengt sein, so oxydirt man denselben noch feucht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder dadurch, dass man ihn mit Kalilauge behandelt und unter gleichzeitiger Erhitzung Chlorgas einleitet. Die Vorsicht erfordert, dass man nicht nur das Selen, sondern auch den Schwefel vollständig oxydirt, weil dieser Selen einschliessen kann. Die Selensäure enthaltende Lösung wird erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt von Neuem. Riecht sie nun nicht mehr nach Chlor, so fällt man aus der nun selenige Säure enthaltenden Lösung das Selen durch schweflige Säure.

c. In vielen selenigsauren oder selensauren Salzen lässt sich das Selen auch in der Art bestimmen, dass man es erst in Selencyankalium überführt und dessen wässerige Lösung mit Salzsäure fällt (Oppenheim**). Man mischt zu dem Ende das betreffende Salz mit der sieben- bis achtfachen Menge gewöhnlichen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums in einem langhalsigen Glaskolben oder auch in einem Porzellantiegel, überdeckt das Gemenge noch mit etwas Cyankalium, schmelzt im Wasserstoffstrome und sorgt, dass auch beim Erkalten keine atmosphärische Luft einwirkt. Die Schmelztemperatur halte man so niedrig, dass das Glas oder Porzellan nicht angegriffen wird. Nach dem Erkalten behandelt man die braune Schmelze mit Wasser, filtrirt die farblose Lösung, wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, sorgt durch Auswaschen desselben oder Zugiessen von Wasser, dass die Flüssigkeit etwas, aber nicht zu sehr, verdünnt werde, erhitzt län-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73. — **) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280.

gere Zeit zum Kochen (um eine kleine Menge in der Schmelze enthaltenen Selenkaliums durch die Einwirkung des überschüssigen Cyankaliums noch in Selencyankalium überzuführen), lässt erkalten, übersättigt mit Salzsäure und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich alles Selen ausgeschieden; man filtrirt es ab, trocknet bei 100°C. und wägt. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind genau (H. Rose*). Ballt sich das Selen beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze einschliessen. Man löst es in solchen Fällen zur Controle in Salpetersäure und fällt nach Zusatz von Salzsäure durch schweflige Säure. — In der vom Selen-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist in der Regel kein Selen mehr enthalten; die Vorsicht erheischt jedoch, dass man sich hiervon durch Zusatz von schwefliger Säure überzeugt.

d. Von vielen Basen kann man die selenige (und die Selensäure) auch in der Weise trennen, dass man die Verbindung mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auskocht, das Filtrat (wenn erforderlich) mit Kohlensäure sättigt, um es von einem etwaigen Bleigehalte zu befreien, dann mit Salzsäure im Ueberschuss einkocht (um die Selensäure zu reduciren und die Salpetersäure zu verjagen) und endlich mit schwefliger Säure fällt.

Ist das nach einer oder der andern Art abgeschiedene Selen rein so muss es sich — in einer Glasröhre erhitzt — ohne Rückstand verflüchtigen.

2. Schweflige Säure.

Hat man freie schweflige Säure in einer wässerigen Flüssigkeit zu bestimmen, welche auch andere Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) enthalten kann, so verdünnt man eine abgewogene Menge mit völlig luftfreiem (d. h. längere Zeit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem) Wasser, bis ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocente beträgt, fügt etwas Stärkekleister zu, dann Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis zum Eintreten der Jodamylumreaction. Da unter diesen Umständen die Reaction sicher nach dem Schema $J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$ erfolgt (Bunsen), so entspricht 1 Aeq. zugesetztes Jod einem Aeq. schwefliger Säure. Wegen des Näheren vergleiche §. 146. — Sollen in Wasser oder Säuren lösliche schwefligsaure Salze untersucht werden, so übergiesst man sie mit so viel luftfreiem Wasser, dass der oben angegebene Verdünnungsgrad erreicht wird, fügt Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu bis zum Vorwalten und titrirt dann wie angegeben. Bei diesen Bestimmungsmethoden ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das zum Verdünnen verwandte Wasser luftfrei sei.

Will man die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen, so führt

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73.

man sie in Schwefelsäure über und fällt diese mit Baryt nach §. 132. Diese Methode ist namentlich dann sehr anwendbar, wenn man schwefligsaure Salze zu untersuchen hat, die von Schwefelsäure ganz frei sind. Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege am besten durch Chlor, wobei man, sobald die Flüssigkeit mit letzterem gesättigt ist, erwärmt, — auf trocknem Wege durch Erhitzen des Salzes mit 4 Theilen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Platintiegel.

3. Unterschweflige Säure.

In ähnlicher Weise, wie die schweflige Säure, kann auch die unterschweflige Säure durch Jod bestimmt werden, wenn man sie in Form löslicher Salze hat. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $2(NaO, S_2O_2) + J = NaO, S_4O_5 + NaJ$. Man löst das zu untersuchende Salz in einer reichlichen Menge Wasser, setzt Stärkekleister hinzu und titrirt dann mit Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe. Dass das so gewonnene Resultat nur dann richtig ist, wenn keine sonstigen auf Jod einwirkenden Stoffe zugegen sind, ist selbstverständlich. Die Resultate ändern sich bei verdünnten Flüssigkeiten nicht, wenn man solche vor dem Zusatz der Jodlösung ansäuert, vorausgesetzt, dass man so rasch titrirt, dass die freie unterschweflige Säure nicht Zeit behält, sich in Schwefel und schweflige Säure zu zersetzen (Fr. Mohr*). Will man den Schwefel unterschwefligsaurer Salze in Schwefelsäure überführen und ihn auf diesem Wege bestimmen, so verfährt man so, wie unter gleichen Umständen bei schwefligsauren Verbindungen.

4. Jodsäure.

Die Bestimmung der Jodsäure lässt sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen. Man destillirt die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschuss reiner rauchender Salzsäure in dem bei Chromsäure (§. 130. d. β.) beschriebenen Apparate, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt das ausgeschiedene Jod wie an dem angeführten Orte angegeben. Da 1 Aeq. Jodsäure 4 Aeq. Chlor, also auch 4 Aeq. Jod in Freiheit setzt, so hat man für 508 Jod 167 Jodsäure in Rechnung zu bringen. Die Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure erfolgt nach dem Schema: $JO_5 + 5HCl = JCl + 5HO + 4Cl$ (Bunsen**).

*) Lehrbuch der Titrirmethode, Nachträge S. 384. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 285.

Zweite Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

§. 132.

Schwefelsäure.

I. Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird in der Regel als *schwefelsaurer Baryt* auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, doch lassen sich auch auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts (und Bleioxyds) gegründete maassanalytische Methoden anwenden.

1. *Gewichtsanalytische Bestimmung.*

Man setzt zu der hinlänglich verdünnten Lösung, wenn nöthig, etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, erhitzt fast zum Sieden, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu und verfährt alsdann nach §. 101. 1. a. Das Auswaschen geschieht am besten zuerst durch Decantation. — Enthielt die Lösung Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas salpetersaurer Baryt nieder, welcher nur durch fortgesetztes Auswaschen mit heissem Wasser entfernt werden kann, worauf wohl Rücksicht zu nehmen. Unter allen Umständen setze man das Auswaschen so lange fort, bis das letztablaufende Waschwasser durch Schwefelsäure nicht im mindesten mehr getrübt wird. Für genaue Analysen empfehle ich noch folgendes Verfahren. Nachdem der Niederschlag nach §. 53 geglüht und gewogen ist, tröpfle man einige Tropfen Salzsäure darauf und füge sodann heisses Wasser zu, rühre mit einem ganz dünnen Glasstäbchen (oder Platindraht) wohl um, spüle dieses ab und erwärme eine Zeit lang gelinde. Man giesst jetzt die fast klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag, ein Zeichen, dass dem schwefelsauren Baryt ein anderweitiges Barytsalz anhaftete, so wiederholt man das Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser, bis das Waschwasser durch Schwefelsäure nicht weiter getrübt wird. Man trocknet nunmehr den im Tiegel befindlichen Niederschlag, sowie das kleine Filter, verbrennt dies auf dem Deckel, glüht zuletzt den ganzen Tiegel und wägt. Hat man die Schwefelsäure aus einer viel Salpetersäure oder viel Alkalisalze enthaltenden Lösung gefällt, so ist das angegebene Reinigungsverfahren des schwefelsauren Baryts nicht bloss anzurathen, sondern absolut nothwendig, weil in dem Falle dem schwefelsauren Baryt leicht 1 Procent und mehr salpetersaurer Baryt oder Alkalisalz anhaftet. — Die Resultate fallen nicht immer so genau aus, als man früher annahm. Aus sehr sau-

ren Lösungen erhält man etwas zu wenig Niederschlag, weil eine geringe Menge schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt, — aus sehr salzhaltigen Lösungen meist etwas zu viel, weil dann der Niederschlag nur schwer ganz rein zu erhalten ist.

2. *Maassanalytische Bestimmung.*

a. Nach Carl Mohr*). Man stellt sich eine Barytsalzlösung von bekanntem Gehalte dar, indem man 1 Aeq. reines krystallisirtes Chlorbaryum (BaCl + 2aq.), d. h 121,96 Grm. zu einem Liter löst. Von dieser setzt man der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche — wenn sie viel freie Säure enthalten sollte — zuvor mit reinem kohlensauren Natron fast neutral gemacht wird, eine abgemessene Menge, und zwar am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, zu, so zwar, dass die Barytlösung mehr als hinreicht, um die Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossem Ueberschuss vorhanden ist. Nach längerer Digestion in der Wärme fällt man — ohne vorher zu filtriren — den Ueberschuss des Chlorbariums mit kohlensaurem und etwas reinem Ammon, filtrirt den aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat auf empfindliches rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt, und bestimmt alsdann den im Niederschlag enthaltenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode. Zieht man die Menge des im kohlensauren Zustande gefundenen Baryts von der ab, welche dem zugesetzten Chlorbaryum entspricht, so erhält man die der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Baryt. — Angenommen, man hätte zu einer Flüssigkeit gesetzt

10 CC. Chlorbaryumlösung = 0,765 BaO

und zuletzt gefunden

0,300 kohlensauren Baryt = 0,233 „

so ergibt die Menge des Restes 0,532 BaO

die Quantität der Schwefelsäure nach dem Ansatze

$$76{,}5 : 40 = 0{,}532 : x . — x = 0{,}278\, SO_3.$$

Diese Rechnung vereinfacht sich bedeutend, wenn man sich, wie dies §. 223 angegeben, bei der Bestimmung des kohlensauren Baryts einer Normal-Aequivalentlösung bedient, d. h. einer solchen, von der im Liter genau 1 Aeq. Salpetersäure enthalten ist; denn von dieser gebraucht man ein gleiches Volumen, wie von der Normalchlorbaryumlösung, um den aus letzterer gefällten kohlensauren Baryt zu neutralisiren, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist; — ist dagegen solche vorhanden, so gebraucht man weniger, und zwar ist die so entstehende Differenz der Ausdruck für die vorhandene Schwefelsäure.

Bei obigem Beispiel wurden zur Sättigung des entstandenen kohlensauren Baryts verbraucht 3,04 CC., diese abgezogen von 10 CC. bleiben 6,96 CC.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 165.

$$1000 : 40 = 6{,}96 : x . — x = 0{,}278\ SO_3.$$

Die Resultate dieser Methode sind ganz befriedigend, wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält; ist dies der Fall, so bleibt durch Vermittelung des Ammonsalzes kohlensaurer Baryt in Lösung und man erhält dann die Schwefelsäure etwas zu hoch. Dass die Methode bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure, überhaupt von Säuren, die in neutraler Lösung Barytsalze fällen, unbrauchbar ist, versteht sich von selbst.

b. Nach R. Wildenstein (erstes Verfahren*). Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryts, falls die Lösung eine neutrale, direct, falls sie sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurückzutitriren. Man stelle sich dar:

1. eine Chlorbaryumlösung, von der 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht [durch Auflösen von 61 Grm. reinem krystallisirten Chlorbaryum ($BaCl + 2aq.$) zu 1 Liter bereitet], —
2. eine Lösung von reinem neutralen chromsauren Kali, von der 2 CC. 1 CC. der Chlorbaryumlösung ausfällen (durch Auflösen von 18,45 Grm. saurem chromsauren Kali, Zusetzen von etwas Ammon bis die rothgelbe Farbe in Blassgelb übergegangen und Verdünnen zu 1 Liter bereitet),

und prüfe zunächst, ob die Beziehung der beiden Lösungen zu einander die richtige ist. Zu dem Ende messe man 10 CC. der Chlorbaryumlösung ab, verdünne mit etwa 50 CC. Wasser, erhitze zum Sieden und füge 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis zu. Die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit muss gelblich erscheinen. Fügt man nun aus der Bürette tropfenweise von der Chlorbaryumlösung zu, so muss man von dieser 0,2 CC. gebrauchen, so dass also im Ganzen 10,2 CC. Chlorbaryumlösung 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis entsprechen.

Zum Behufe der Schwefelsäurebestimmung bringt man die zu prüfende Substanz, gelöst in etwa 50 CC. Wasser, in eine Kochflasche von vielleicht 200 CC. Inhalt, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis volle Sicherheit vorhanden, dass alle Schwefelsäure gefällt ist, jedoch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses. Man erhitzt $^1/_2$ bis 1 Minute zum Sieden und neutralisirt bei saurer Reaction mit kohlensäurefreiem Ammon, dann fügt man zu der heissen Flüssigkeit, gleichgültig, ob solche trübe ist oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kalis in Quantitäten von je 0,5 CC. Die Flüssigkeit klärt sich nunmehr beim Umschwenken rasch, so dass man an der eintretenden Gelbfärbung derselben leicht ersehen kann, wann das chromsaure Kali an-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 323.

fängt vorzuwalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man langsam und tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten ist, wozu meistens nur einige Tropfen, im höchsten Falle 0,4 CC., erforderlich sind. Man zieht schliesslich die verbrauchten CC. der Lösung des chromsauren Kalis, getheilt durch 2, ab von den im Ganzen verbrauchten CC. der Chlorbaryumlösung und berechnet aus dem bleibenden Reste derselben die Menge der Schwefelsäure.

Die zahlreichen von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen gaben Resultate, welche als für technische Zwecke befriedigende bezeichnet werden können.

c. Nach R. Wildenstein (zweites Verfahren*). Von allen Grundlagen maassanalytischer Schwefelsäurebestimmung ist die einfachste und der allgemeinsten Anwendung fähige die, dass man zu der sauren, Salzsäure enthaltenden Lösung titrirte Chlorbaryumlösung tröpfelt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, und aus der verbrauchten Menge der Chlorbaryumlösung die der Schwefelsäure berechnet. Da aber das Ende der Ausfällung nur schwierig und nach vielen Versuchen zu treffen ist, so fand diese Methode nur eine sehr beschränkte Anwendung.

Wildenstein hat dieser Methode eine praktische Form gegeben, welche es ermöglicht, in einer halben Stunde etwa eine Analyse zu beendigen und dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Er bedient sich des in Fig. 67 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Flasche von weissem

Fig. 67.



Glase, deren Boden man abgesprengt hat, von 900 bis 950 CC. Inhalt, *B* eine Trichterröhre von starken Wandungen und mit glockenförmigem Trichter, so umgebogen wie aus der Figur zu ersehen, unten mit einem Stückchen Kautschukschlauch nebst Schrauben-Quetschhahn und nicht ausgezogenem Ablaufröhrchen versehen. Die Länge von *c* bis *d* betrage etwa $7^1/_2$ bis 8, und von *d* bis *e* etwa 12 Centimeter. Die Oeffnung der Trichterglocke *f*, welche zweckmässig einen Durchmesser von 2,5 bis 3 Centim. hat, wird vor der Zusammensetzung des Apparates auf folgende Art überbunden: Man nimmt ein ungefähr 6 Centim. im Quadrat grosses Stückchen feinen neuen, von Schwefelsäure freien Baumwollenstoff, Mull oder Mousselin, legt hierauf zwei gleichgrosse Abschnitte schwedisches Filtrirpapier, dann wieder ein Stückchen Baumwollenstoff von derselben Grösse und überbindet hiermit vorsichtig und ohne das Filtrirpapier zu verletzen, die Oeffnung *f* mittelst eines starken leinenen Bindfadens, den man einigemal über Wachs gezogen hat. Das Ueberstehende wird rund herum gleichmässig abgeschnitten. Man hat nun ein kleines Heberfiltrum, welches gestattet von einer in *A* enthaltenen,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 432.

durch schwefelsauren Baryt trüben Flüssigkeit eine Portion klar und verhältnissmässig rasch abzufiltriren.

Da beim allmählichen Zusatze von Chlorbaryum zur verdünnten sauren Lösung eines schwefelsauren Salzes ein Punkt eintritt, vergleichbar dem neutralen Punkte bei der Fällung von Silberlösung durch Chlornatrium (s. S. 252), d. h. ein Moment, bei welchem eine abfiltrirte Probe sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Chlorbaryum nach Verlauf einiger Minuten getrübt wird, so muss man entweder nach dem Grundsatze verfahren, welcher bei der Silberbestimmung empfohlen ist, d. h. man muss nicht von dem Gehalte der Chlorbaryumlösung ausgehen, sondern von ihrem Wirkungswerthe, den man feststellt, indem man von ihr zu bekannten Mengen schwefelsaurer Salze zufügt, bis factisch keine weitere Fällung mehr eintritt, — oder man muss, wie dies von Wildenstein empfohlen wird, den Punkt als den Endpunkt der Ausfällung annehmen, bei welchem Chlorbaryum in dem klaren Filtrate nach Ablauf von 2 Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr erzeugt.

Die Chlorbaryumlösung wird bereitet wie in b., so dass 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht.

Das Verfahren ist folgendes:

Nachdem man die Lösung des zu prüfenden schwefelsauren Salzes (von dem man 3 bis 4 Grm. verwendet) vorbereitet hat, füllt man *A* mit recht warmem Wasser, öffnet den Quetschhahn mittelst seiner Schraube oder mit Hülfe eines eingeklemmten Glasstäbchens und wartet, bis sich der Heber *B* mit Wasser ganz gefüllt hat. Läuft das Wasser in der Röhre *ce* herunter, ohne diese ganz zu füllen, so braucht man nur den Quetschhahn einige Mal nach einander zu schliessen und zu öffnen, um diesem Uebelstande zu begegnen. (Ein Saugen an *e* oder ein Füllen des Hebers mit der Spritzflasche von *e* aus führt zu unvermeidlicher Verletzung des Filters und ist somit unzulässig.) Man schliesst jetzt den Quetschhahn, giesst das warme Wasser aus, ersetzt es durch etwa 400 CC. siedendes, fügt die bereit stehende Lösung des schwefelsauren Salzes zu, sowie eine geeignete Menge Salzsäure, wenn hiervon noch erforderlich, und lässt nun Chlorbaryumlösung zufliessen, anfangs in grösseren Portionen, zuletzt je $^1/_4$ bis $^1/_5$ CC. Vor jedem erneuerten Zusatze von Chlorbaryum öffnet man den Quetschhahn und lässt in ein Bechergläschen etwas mehr eintröpfeln, als dem vorher ermittelten und auf dem Becherglase durch einen Diamantstrich bezeichneten Inhalte des Hebers entspricht, schliesst den Quetschhahn und giesst dieses Filtrat wieder ohne Verlust in *A*. (Da das Bechergläschen immer wieder zu demselben Zwecke dient, ist ein Nachspülen desselben mit Wasser nicht nothwendig.) Man lässt jetzt ein

Fig. 68.



Proberöhrchen zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ voll laufen, fügt zu dem klaren Filtrate 2 Tropfen Chlorbaryumlösung aus der Bürette und schüttelt um. So lange sich noch ein Niederschlag oder eine Trübung zeigt, fügt man die Probe wieder zur Hauptmasse. Zeigt die letzte Probe nach Verlauf von genau zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung, so ist der Versuch beendigt. Die zur letzten Prüfung verwandten Tropfen Chlorbaryumlösung kommen natürlich bei der Berechnung nicht in Betracht. Der kleine Fehler, der dadurch entstehen muss, dass die im Heber befindliche geringe Menge Flüssigkeit bei je erneutem Zusatz von Chlorbaryum sich ausser Wirkung befindet, ist auf das Resultat nicht von merklichem Einfluss, da die Verschiedenartigkeit der Flüssigkeiten in und ausser dem Heber zuletzt nur eine höchst geringe ist. Während der Arbeit darf beim Umrühren das Filtrum nicht verletzt werden. — Sollte man den Punkt aus Versehen überschritten haben, so bringe man 1 CC. der Chlorbaryumlösung gleichwerthige verdünnte Schwefelsäure in *A* und suche den Endpunkt von Neuem zu treffen. Von den verbrauchten CC. Chlorbaryumlösung ist dann 1 CC. abzuziehen.

Die von Wildenstein mitgetheilten Beleganalysen sind von für technische Zwecke genügender Genauigkeit. Auch in meinem Laboratorium angestellte Versuche waren recht befriedigend.

d. Die auf Ausfällung der Schwefelsäure durch titrirte Bleilösung beruhenden Methoden sind — weil Anwesenheit von Chlormetallen oder von Salzsäure störend einwirkt — nur von beschränkter Anwendbarkeit, weshalb ich es unterlasse, das in der 4. Auflage darüber Mitgetheilte hier nochmals aufzuführen.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.*

Man fällt die Schwefelsäure nach I. und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitte als zur Trennung derselben vom Baryt dienend angeführt sind.

b. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet.*

a. *Von Baryt, Strontian und Kalk.* Man schmelzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 5 Thln. kohlensauren Natron-Kalis, übergiesst den Tiegel sammt seinem Inhalte in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien, filtrirt noch heiss von den ungelöst bleibenden kohlensauren Erden ab,

wäscht diese mit Wasser vollkommen aus, dem man ein wenig Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt hat, und bestimmt sie nach §. 101 bis 103. Sind sie gut ausgewaschen worden, so ist ein directes Glühen und Wägen der Niederschläge vollkommen zulässig. Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian können im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, weniger gut von kohlensaurem Natron, vollständig zerlegt werden; bei schwefelsaurem Baryt gelingt dies zwar auch, aber weit schwieriger und nur wenn man nach Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag wiederholt mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Alkali kocht (H. Rose*).

β. Von Bleioxyd. Die einfachste Methode, schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, besteht darin, dass man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali digerirt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach I., den Niederschlag löst man (da er alkalihaltig ist) in Salpetersäure oder Essigsäure und bestimmt das Blei nach einer der in §. 162 angegebenen Methoden.

Hat man Bleioxyd, Strontian und Kalk gleichzeitig von Schwefelsäure zu trennen, so braucht man an der angegebenen Methode nichts zu ändern, ist aber auch Baryt zugegen, und ist man somit genöthigt, das Gemenge mit kohlensauren Alkalien zu glühen (was am sichersten im Porzellantiegel geschieht) oder mit überschüssiger und erneuerter Lösung derselben zu kochen, so enthält das alkalische Filtrat stets etwas Blei, welches durch Einleiten kohlensauren Gases zu fällen ist, ehe man abfiltrirt.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

§. 133.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Hat man Kieselfluorwasserstoffsäure in Lösung, so setzt man Chlorkalium oder Chlornatriumlösung, dann ein der vorhandenen Flüssigkeit gleiches Volumen starken Alkohols zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium auf einem gewogenen Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von Weingeist und Wasser zu gleichen Raumtheilen aus. Nach dem Trocknen bei 100° C. wird der Niederschlag gewogen. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, so ist dies ein Zeichen, dass in der

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 382. u. 65. 316.

untersuchten Säure ein Ueberschuss von Kieselsäure enthalten war. Die Menge derselben ergibt sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure. — Das Kieselfluorkalium hat die Formel K Fl, $SiFl_2$, das Kieselfluornatrium die analoge. Beide sind bei 100° C. wasserfrei. Sie lösen sich schwer in Wasser, nicht in wässerigem Weingeist. — Die Analyse der Kieselfluormetalle bewerkstelligt man am besten, indem man sie mit concentrirter Schwefelsäure in Platingefässen erhitzt. Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigen sich, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück und können — nach Verflüchtigung des Schwefelsäureüberschusses — häufig als solche gewogen werden. — Enthalten Kieselfluormetalle Wasser, so mengt man sie, nach H. Rose, mit 6 Thln. frisch geglühten Bleioxyds aufs Innigste, überdeckt das in einem Retörtchen befindliche Gemenge mit einer Schicht reinen Bleioxyds, wägt das Retörtchen, erhitzt es vorsichtig, bis zum Zusammenschmelzen des Inhaltes, entfernt den zuletzt noch im Gefässe befindlichen Wasserdampf durch Aussaugen und wägt das Retörtchen nach dem Erkalten wieder. Die Gewichtsabnahme drückt das entwichene Wasser aus. Man versäume nicht, die Tropfen desselben mit Lackmuspapier zu prüfen. Das Resultat ist nur dann genau, wenn sie nicht sauer reagiren, vergl. Seite 64.

Dritte Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

§. 134.

Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Die dreibasische Phosphorsäure lässt sich in sehr mannigfacher Weise bestimmen. Die Formen, in denen es geschehen kann, sind bereits §. 93. 4. aufgezählt. Von der grossen Zahl derselben hebe ich hier die pyrophosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Uranoxyd hervor, weil sie einestheils sehr empfehlenswerth, anderentheils in fast allen Fällen anwendbar sind. Der Bestimmung als pyro-phosphorsaure Magnesia geht häufig eine anderweitige Fällung — namentlich die als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, zuweilen auch als phosphorsaures Zinnoxyd oder phosphorsaures Quecksilberoxydul — voraus. Die übrigen Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Bestimmung bringen kann, liefern zum Theil auch sehr gute Resultate, haben aber grösseren-

theils eine beschränktere Anwendbarkeit. — Von den in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Bestimmungsweisen sind die, welche auf der Anwendung einer titrirten Uranoxydlösung beruhen, die besten.

Von der Meta- und Pyrophosphorsäure soll hier nur erwähnt werden, dass sich dieselben nach den sogleich anzuführenden Methoden nicht bestimmen lassen. Man führt sie, zum Behuf ihrer Bestimmung, am besten in dreibasische Phosphorsäure über. Es geschieht dies *α. auf trockenem Wege*, indem man die Substanz mit 4 bis 6 Thln. kohlensauren Natron-Kalis andauernd schmelzt. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei den Alkalien und denjenigen meta- oder pyrophosphorsauren Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien vollständig zerlegt werden; demnach gelingt sie z. B. nicht bei den Verbindungen mit alkalischen Erden, ausgenommen bei dem Magnesiasalze. *β. Auf nassem Wege.* Man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure, in der Wärme (Weber, Pogg. Annal. 73, 137). Ich bemerke hierzu, dass man sich auf dem letzteren Wege dem Ziele bei allen denjenigen Salzen nur nähern kann, deren Basen mit der zugesetzten Säure lösliche Verbindungen bilden, weil hierbei niemals alle Meta- oder Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt wird; während man es ohne Mühe zu erreichen im Stande ist bei Zusatz von Säuren, welche mit den vorhandenen Basen unlösliche Verbindungen bilden. In Betreff des Umstandes, in wie weit man sich im ersteren Falle dem Ziele nähern kann, habe ich gefunden, dass die Ueberführung um so vollständiger ist, je grösser das Quantum der zugesetzten freien Säure (doch verbieten andere Rücksichten, hierin zu weit zu gehen), dass zweitens nothwendig längere Zeit gekocht werden muss (vergl. Belege Nr. 36).

Ehe ich zu den einzelnen Bestimmungsweisen übergehe, bemerke ich weiter, dass die Angabe von Bunce (Sillim. Journ. May 1851, p. 405), Phosphorsäure verflüchtige sich, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne verdampfe und den Rückstand ein wenig erhitze, völlig irrig ist (vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Annal. der Chem. und Pharm. 86, 216). Dagegen ist wohl zu beachten, dass unter diesen Umständen die dreibasische Phosphorsäure zwar nicht bei 100⁰ C., wohl aber schon unter 150⁰ C. in Pyrophosphorsäure übergeht; so erhält man z. B. beim Verdampfen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 150⁰ C. $NaCl + PO_5, NaO, HO$.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 127. 1., das heisst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Diese Methode setzt voraus, dass die Phosphorsäure allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung ist; sie bietet den Vortheil, dass sie richtige Resultate liefert, gleichgültig, ob die vorhandene Phosphorsäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

b. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

α. Directe (anwendbar und empfehlenswerth in allen Fällen, in denen die Phosphorsäure sicher im dreibasischen Zustande und entweder frei oder an ein Alkali gebunden ist). Man versetzt die Lösung mit einer klaren, am besten vorräthig gehaltenen, Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 62. 6.), so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt, falls die Lösung noch nicht stark ammoniakalisch riechen sollte, noch Ammon hinzu, lässt 12 bis 24 Stunden ohne Erwärmen in wohl bedecktem Glase stehen, filtrirt, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammonflüssigkeit aus, bis das Waschwasser, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und verfährt alsdann genau nach §. 104. 2. — Die Resultate fallen sehr genau aus. (Vers. Nr. 97.) Der Verlust, den man in Folge der geringen Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Talkerde (Vers. Nr. 32) erleidet, ist höchst unbedeutend. Er kann corrigirt werden, indem man Filtrat und Waschwasser misst und für je 54 CC. 0,001 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zuzählt. Hierbei muss aber beachtet werden, dass — wenn diese Correction stattfinden soll — das Auswaschen sehr vorsichtig und immer mit ganz kleinen Mengen des ammonhaltigen Wassers ausgeführt werden muss, so dass man erwarten kann, dasselbe stelle eine gesättigte Lösung des Salzes dar. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. — Enthält die Lösung Pyrophosphorsäure, so fällt der Niederschlag flockig aus und löst sich in ammonhaltigem Wasser (Weber).

β. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, nach Sonnenschein *) (anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen). Zum Fällen verwende man die nach §. 52 der qualitativen Analyse (11. Auflage) bereitete und vorräthig gehaltene Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit sei concentrirt; sie kann freie Salzsäure und Salpetersäure enthalten. Man versetzt die in einem Becherglase enthaltene mit einer grösseren Menge der Molybdänflüssigkeit, so dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 40 Thle. Molybdänsäure kommen, rührt um, ohne die Wände zu reiben, und lässt bedeckt 12 bis 24 Stunden lang an einem nicht über 40° C. warmen Orte stehen. Man nimmt alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung heraus, versetzt sie mit dem gleichen Volum Molybdänflüssigkeit und lässt sie längere Zeit bei 40° C. stehen. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Phosphorsäure ausgefällt war; entsteht dagegen in der Probe nochmals eine Fäl-

*) Journ. f. prakt. Chem. 53. 343.

lung, so fügt man die Probe zum Ganzen, setzt eine weitere Menge Molybdänlösung zu, lässt wiederum 12 bis 24 Stunden stehen und prüft nun nach angegebener Art aufs Neue. Nach vollständiger Ausfällung bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, spült die im Becherglase anfangs hängen bleibenden Reste mit Antheilen des abgelaufenen Filtrates auf das Filter und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 1 Molybdänflüssigkeit und 1 Wasser, welche man in kleinen Antheilen auftröpfelt, aus. Den Niederschlag löst man hierauf auf dem Filter in wässerigem Ammon, wäscht das Filter vollständig aus, stumpft im Filtrat einen Theil des Ammons durch Zusatz von Salzsäure ab (die Lösung muss natürlich noch stark ammoniakalisch und klar bleiben) und fällt mit Magnesiamischung (vergl. *α.*). Resultate genau.

Da diese Methode eine so grosse Menge von Molybdänsäure erfordert, so wendet man sie in der Regel nur da an, wo die Methoden b. *α.* und c. nicht anwendbar sind, und wählt die Menge der Substanz so, dass die darin enthaltene Phosphorsäure nicht über 0,1 Grm. beträgt. Arsensäure und Kieselsäure*) sind, wenn sie anwesend sein sollten, erst abzuscheiden. — Von allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung, welche bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde zulässig sind, halte ich die besprochene für die beste, wenn es sich um Bestimmung kleinerer Mengen von Phosphorsäure neben grösseren Mengen jener Basen handelt.

γ. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Quecksilberoxydul, nach H. Rose**) (anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen, ausgenommen Thonerde, vergl. auch 135. k.). Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer weder zu geringen noch zu grossen Menge von Salpetersäure. Zu der in einer nicht zu kleinen Porzellanschale befindlichen Lösung setzt man reines metallisches Quecksilber, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Säure ungelöst bleibt. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne. Riecht die Masse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit Wasser und erhitzt wieder im Wasserbade, bis sie zuletzt nicht mehr danach riecht. — Man setzt jetzt heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser auf Platin keinen fixen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter, welches ausser phosphorsaurem auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und freies Quecksilber enthält, trocknet man, mengt seinen Inhalt im Platintiegel mit überschüssigem kohlensauren Natron-

*) Die Kieselsäure kann durch saure Lösungen von molybdänsaurem Ammon, namentlich bei Anwesenheit von viel Salmiak, auch gelb gefällt werden (W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. 691). Herr Grundmann, der in meinem Laboratorium die Knop'schen Versuche wiederholte, erhielt dieselben Resultate. Der Niederschlag löst sich in Ammon. Lässt man diese Lösung längere Zeit, nach Zusatz von etwas Salmiak, stehen, so scheidet sich die Kieselsäure aus, so dass man aus dem Filtrate die Phosphorsäure dann mit Magnesiamischung ausfällen kann; doch ist es jedenfalls besser, die Kieselsäure erst abzuscheiden.

**) Poggend. Annal. 76. 218.

Kali, ballt das Filter zu einer Kugel, bringt es in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt das Ganze mit einer Schicht von kohlensaurem Natron-Kali. — Der Tiegel wird jetzt unter einem gut ziehenden Rauchfange etwa eine halbe Stunde lang mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich das salpetersaure Quecksilberoxydul und das metallische Quecksilber. Man erhitzt nunmehr über der Lampe zum stärksten Glühen und behandelt den Rückstand mit heissem Wasser. Er löst sich — sofern kein Eisenoxyd zugegen war — klar auf. Man übersättigt die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung mit Salzsäure, fügt Ammon und Magnesiamischung zu und verfährt überhaupt nach *α*.

δ. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Zinnoxyd.

aa. Nach W. Reissig*). Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd gehen auch Antheile dieser Basen in den Niederschlag ein (Girard). Man wäscht durch mit Filtration verbundene Decantation aus, spült den Niederschlag in eine Platinschale und digerirt ihn mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge. Man erhält metazinnsaures und phosphorsaures Kali, welche sich auf Zusatz von heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen und zwar besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat genommen hatte. In gleicher Weise löst man etwa auf dem Filter gebliebene Spuren des Niederschlages. Die gesammte alkalische Flüssigkeit sättigt man in einem gewogenen, 1000 Grm. Wasser gut fassenden Kolben, nachdem man sie mit Wasser bis zu etwa 900 Grm. verdünnt hat, mit Schwefelwasserstoff, fügt auch etwas Fünffach-Schwefelammonium, dann Essigsäure zu, bis das Zinnsulfid gefällt und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man stellt jetzt den Kolben wieder auf die Wage, fügt Wasser zu, bis der Inhalt 1000 Grm. (oder eine andere runde Zahl von Grammen) wiegt, schüttelt, lässt 12 bis 16 Stunden absitzen, filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wiegt alsdann den Kolben zurück, in welchem sich der Rest der Flüssigkeit sammt dem Schwefelzinn befindet. Man erfährt so die Menge der abfiltrirten, zur Phosphorsäurebestimmung zu verwendenden Flüssigkeit. Ein wie grosser Theil der gesammten Flüssigkeit derselbe ist, ergibt sich aus der Ueberlegung, dass die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 339. Die Methode ist eine zweckmässige Abänderung des Reynoso'schen Verfahrens (Journ. f. prakt. Chem. 54. 261), welches — im Principe fehlerfrei — doch in der Ausführung Schwierigkeiten bietet, die namentlich darin begründet sind, dass kleine Verunreinigungen des Zinnes schon einen beträchtlichen Fehler liefern, da man mindestens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure verwenden muss. Diese Bemerkungen Reissig's stimmen mit meinen Erfahrungen vollkommen überein.

Gesammtflüssigkeit = 1000 Grm. ist, weniger dem Gewichte des Zinnsulfids, welches man mit genügender Genauigkeit aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinnes berechnen oder auch direct bestimmen kann.

Den abfiltrirten Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwasser verdampft man bis auf einen kleinen Rest und bestimmt darin die Phosphorsäure nach b. α. Der oben angegebene Weg, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit von dem Schwefelzinn zu trennen, muss gewählt werden, weil beim Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelzinns eine kleine Menge Zinn gelöst wird, man mag reines oder Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser nehmen. — Resultate genau.

bb. Nach Girard*). Um die auf ursprünglicher Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd beruhende Methode auch bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd anwendbar zu machen, behandelt Girard den wie in aa. gewonnenen, aus Metazinnsäure, phosphorsaurem Zinnoxyd sammt etwas phosphorsaurem Eisen- und Aluminiumoxyd bestehenden Niederschlag nach durch Decantation begonnenem und auf dem Filter vollendetem Auswaschen, mit einer geringen Menge Königswasser in der Wärme, fügt — ohne sich um kleine Reste ungelösten Niederschlages zu bekümmern — Ammon bis zur Uebersättigung, dann Schwefelammonium im Ueberschuss zu. Den nach etwa zweistündigem Digeriren ungelöst bleibenden, aus Eisensulfür und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löst ihn in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der von dem Zinnniederschlage anfangs abfiltrirten, die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit, — aus dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate aber, welches Zinnsulfid und phosphorsaures Ammon enthält, fällt man ohne Weiteres die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. — Ich bemerke, dass Girard 4 bis 5 Thle. Zinn auf 1 Thl. Phosphorsäure für eine zum Ausfällen der letzteren genügende Menge hält. Die Resultate, welche seine Beleganalysen geliefert haben, sind ganz befriedigend.

c. *Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.*

Nach Leconte, A. Arendt und W. Knop**) (sehr gut anwendbar bei Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden, nicht bei Anwesenheit von Thonerde in irgend grösserer Menge, und nur mit Modificationen, siehe unten §. 135. g. γ., bei Anwesenheit von Eisenoxyd).

Man stellt sich wo möglich eine essigsaure Lösung des Salzes dar; hat man aber eine salzsaure oder salpetersaure, so entfernt man den grös-

*) Compt. rend. 54. 468. — Zeitschrift f. Analyt. Chem. I. 366.

**) Die Methode, die Phosphorsäure aus essigsauren Lösungen mittelst eines Uransalzes zu fällen, ist zuerst von Leconte angegeben worden (Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642), später haben A. Arendt und W. Knop die Methode einer ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung unterworfen (Chem. Centralblatt 1856. 766. 803 und 1857. 177).

seren Theil der freien Säure durch Abdampfen, setzt Ammon zu, bis rothes Lackmuspapier stark gebläut wird und löst dann den entstandenen Niederschlag wieder in Essigsäure. Waren Mineralsäuren zugegen, so fügt man ausserdem noch essigsaures Ammon zu. Jetzt versetzt man mit essigsaurer Uranoxydlösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphorsaures Uranoxyd-Ammon ausgeschieden wird.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch mit Filtration verbundene Decantation, wobei man nach dem Aufgiessen neuen Wassers immer wieder aufkocht; es wird wesentlich erleichtert, wenn man gleich nach der Fällung, sobald sich die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt hat, 2 bis 3 Tropfen Chloroform zusetzt, und dann tüchtig schüttelt oder ein- bis zweimal aufkocht. — Der getrocknete Niederschlag wird nach §. 53 geglüht. Es ist räthlich, über dem geglühten Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Salpetersäure abzudampfen und dann nochmals zu glühen. Der Rückstand muss eigelb sein. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 93. 4. e. — Sollte man genöthigt sein, den geglühten Rückstand noch einmal aufzulösen, in der Absicht ihn wieder zu fällen, so kann dies nur geschehen, nachdem man denselben mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und hierdurch die Pyrophosphorsäure in dreibasische verwandelt hat. — Resultate genau; vergl. ausser den von den Verfassern mitgetheilten Belegen den Versuch Nro. 98.

d. *Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

α. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Arsensäure (§. 127. 4. b.), d. h. man wendet die v. Kobell'sche Modification des Berthier'schen Verfahrens an. Resultate genau.

β. Man versetzt die Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, fügt erforderlichenfalls so viel Alkali zu, dass die grösste Menge der freien Säure neutralisirt wird, versetzt mit essigsaurem Natron im Ueberschuss und kocht. War die Menge der Eisenchloridlösung genügend, so muss der Niederschlag braunroth sein. Derselbe besteht aus basisch phosphorsaurem und basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt kochend ab, wäscht mit siedendem, etwas essigsaures Ammon enthaltendem Wasser aus, trocknet sorgfältig und glüht bei Luftzutritt im Platintiegel (§. 53). Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das Gewicht sich nicht weiter verändert. — Zieht man von diesem das Eisenoxyd ab, welches in der zugesetzten Lösung enthalten war, so bleibt das Gewicht der Phosphorsäure. [Die Modification dieser schon in den frü-

heren Auflagen enthaltenen, zuerst von Schulze angegebenen Methode, wonach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt angewendet wird, wodurch man somit die Bestimmung des Eisenoxyds im Rückstande (welche nach §. 113. 3. auszuführen wäre) erspart, ist von A. Müller zuerst angegeben worden (Journ. f. prakt. Chem. 47, 341); auch Way und Ogston haben dieselbe bei ihren Aschenanalysen befolgt (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII. part 1)].

γ. Nach J. Weeren*). Man versetzt die salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base, welche keine andere starke Säure enthalten darf, mit einer zur Bildung basischen Salzes genügende Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt, verdampft damit zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 160° C., bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, behandelt ihn mit heissem Wasser, bis alle salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden entfernt sind (bei Anwesenheit von Magnesia ist Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon zu empfehlen), sammelt den ochergelben Niederschlag auf einem Filter, trocknet, glüht (§. 53), wägt ihn und zieht das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewichte des Niederschlages ab.

e. *Bestimmung als basisch phosphorsaure Magnesia* ($3\,MgO, PO_5$), nach Fr. Schulze**) (hauptsächlich zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien vorgeschlagen und geeignet).

Man vermischt die salmiakhaltige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reiner Magnesia, verdampft zur Trockne, glüht bis der Salmiak entfernt ist und scheidet die Magnesia, welche noch als Chlormagnesium zugegen ist, mit Quecksilberoxyd ab (§. 104. 3. b). Den geglühten Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt die Lösung der Chloralkalimetalle ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das Mehrgewicht der Magnesia bezeichnet die Menge der Phosphorsäure. Resultate befriedigend.

f. *Bestimmung der Phosphorsäure durch Maassanalyse.*

Von den verschiedenen maassanalytischen Methoden, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Vorschlag gekommen sind, ist die der Ausfällung der Phosphorsäure mittelst titrirter Uranlösung die beste. Dieselbe ist schon vor 10 Jahren von Leconte***) empfohlen worden. Neubauer†) hat die Methode zuerst weiter ausgebildet und ausführlich

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 8. **) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

***) Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1853. 642.

†) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde IV. 228.

beschrieben, später ist dieselbe von **Pincus***) und zuletzt von **Bödeker****) empfohlen worden.

Das **Princip** der Methode ist folgendes: essigsaures Uranoxyd fällt aus durch Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaures Uranoxyd oder — bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen — phosphorsaures Uranoxyd-Ammon. Das Verhältniss zwischen Uranoxyd und Phosphorsäure ist in beiden Verbindungen dasselbe. Phosphorsaures Uranoxyd oder phposhorsaures Uranoxyd-Ammon, frisch gefällt und in Wasser suspendirt, werden durch Blutlaugensalzlösung nicht verändert, essigsaures Uranoxyd aber wird durch dieselbe mit grosser Empfindlichkeit angezeigt, indem sich unlösliches rothbraunes Uranferrocyanid niederschlägt.

Nach **Neubauer*****) wendet man folgende **Lösungen** an:

a. *Eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte*, bereitet durch Auflösen von 10,085 Grm. reinem, nicht verwittertem, zerriebenem und gepresstem krystallisirtem phosphorsauren Natron in Wasser zu 1 Liter. 50 CC. enthalten 0,1 Grm. PO_5.

b. *Eine saure Lösung von essigsaurem Natron*, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natron in 900 Wasser und Zusatz von Acetum concentratum bis zu 1 Liter.

c. *Eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd* (§. 63. 3.) in Wasser. Letztere wird auf die Lösung des phosphorsauren Natrons gestellt und in der Art verdünnt, dass 1 CC. 0,005 Grm. PO_5 fällt und anzeigt. Man mache daher die Uranlösung anfangs etwas concentrirter als nöthig, z. B. so, dass sie im Liter 22 Grm. Uranoxyd, entsprechend 32,5 Grm. $Ur_2O_3, \overline{A} + 2$ aq. oder 34 Grm. $Ur_2O_3, \overline{A} + 3$ aq., enthält, stelle alsdann ihren Wirkungswerth fest und verdünne sie entsprechend.

Zum **Feststellen des Wirkungswerthes** bringt man 50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons (a.) in ein Becherglas, setzt 5 CC. der sauren Lösung des essigsauren Natrons (b.) hinzu und erhitzt im Wasserbade auf 90 bis 100° C. Jetzt lässt man von der Uranlösung zufliessen, anfangs eine grössere Menge, zuletzt je $^1/_2$ CC. und prüft nach jedem Zusatz, ob die Ausfällung beendigt ist oder nicht. Man breitet zu dem Zwecke einen oder zwei Tropfen der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt darauf in die Mitte des Tropfens, mit Hülfe eines dünnen Glasstäbchens, ein kleines Tröpfchen einer schwach gefärbten Blutlaugensalzlösung. Sobald eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds in der Mischung ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, umgeben von der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, mit grosser Schärfe wahrnehmen lässt. Ist die Endreaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendigt. — Wäre die Uranlösung von genau richti-

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 195.
***) Dessen Anleitung zur Harnanalyse. 4. Aufl. S. 148.

ger Stärke gewesen, so hätte man 20 CC. gebrauchen müssen; da sie aber etwas zu concentrirt war, so muss man weniger gebraucht haben. Gesetzt man hätte 18 CC. verwendet, so erhält die Lösung die richtige Stärke, wenn man zu je 18 CC. 2 CC. Wasser setzt. — Ist man bei der ersten Feststellung des Wirkungswerthes noch zu weit vom Ziele gewesen, so verdünne man die Flüssigkeit mit etwas weniger Wasser, als eigentlich erforderlich, stelle den Wirkungswerth nochmals fest und verdünne jetzt erst so, dass die Stärke genau die richtige wird.

Will man nun mittelst der so titrirten Uranlösung die Bestimmung einer unbekannten Phosphorsäuremenge ausführen, so hat man sein Augenmerk vor Allem darauf zu richten, dass man bei der Probe die Bedingungen denen möglichst ähnlich herstellt, welche bei der Bestimmung des Wirkungswerthes obgewaltet haben; namentlich ist zu beachten, dass das essigsaure Natron die Fällung einer Uranlösung durch Ferrocyankalium beeinträchtigt und verzögert, weshalb man auf genaue Resultate nicht rechnen kann, wenn die Menge desselben und das Verhältniss, in dem es zum Flüssigkeitsquantum steht, nicht stets annähernd dasselbe ist. Auch kann nur der mit einer Uranlösung richtige Bestimmungen machen, welcher ihren Wirkungswerth selbst festgestellt hat, weil es natürlich von wesentlichem Einflusse ist, dass man eine Endreaction von gleichem Grade der Deutlichkeit beim Stellen der Lösung und bei ihrem Gebrauche gelten lässt. Man gewöhne sich daran, die erste überaus schwache bräunliche Färbung in der Mitte des Tropfens als das Ende des Versuches anzunehmen, und lasse sich dadurch nicht irre machen, dass die Proben auf dem Porzellan nach und nach dunkler werden, eine Erscheinung, die durch den die Reaction verlangsamenden Einfluss des essigsauren Natrons bedingt ist (Neubauer).

Die Methode ist anwendbar bei Lösungen von freier Phosphorsäure, bei phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden, dagegen nicht, wenn Eisenoxyd oder Thonerde zugegen ist. Man löse das phosphorsaure Salz in Wasser oder möglichst wenig Essigsäure auf, füge 5 CC. der sauren Lösung von essigsaurem Natron (b.) zu, erhöhe das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 CC., verfahre beim Zusatz der Uranlösung wie oben angegeben und bringe für jeden CC. Uranlösung 0,005 Grm. Phosphorsäure in Rechnung. — Die Resultate sind befriedigend.

§. 135.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

a. *Von den Alkalien* (s. auch d. k. und l.).

α. Man fügt zu der mit etwas Chlorammonium versetzten Lösung essigsaures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt

den aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, fällt aus dem Filtrate den geringen Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft bei Kali, Natron oder Ammon unter Zusatz von Salzsäure, bei Lithion unter Zusatz von Schwefelsäure. Soll die Phosphorsäure in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen phosphorsauren Bleioxyd nach §. 135. b.

β. (Nur bei fixen Alkalien anwendbar.) Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd ab nach einer der §. 134. d. angegebenen Methoden, oder als basisch phosphorsaure Magnesia nach §. 134. e. Die Alkalien finden sich als salpetersaure Salze oder Chlormetalle im Filtrate.

b. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrate bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.* Am genauesten wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Man löst alsdann in Wasser und verfährt nach §. 134. b. *α.*

c. *Von Magnesia* (s. auch d. h. k. und l.).

Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. *α.* ab und trennt im Filtrate Magnesia und Baryt nach §. 154.

d. *Von sämmtlichen alkalischen Erden und fixen Alkalien* (vgl. auch §. 135. h. k. und l.).

α. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt etwas Chlorammonium zu, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd eben aus, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuss rasch durch etwas Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrate die Basen. Resultate gut.

β. Man löst in Wasser und — bei phosphorsauren alkalischen Erden — möglichst wenig Salpetersäure, fügt neutrales salpetersaures Silberoxyd und dann kohlensaures Silberoxyd zu, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Alle Phosphorsäure scheidet sich jetzt als 3 Ag O, PO_5 ab. Erwärmen ist nicht nothwendig. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.*

Das vom phosphorsauren Silberoxyd getrennte Filtrat befreit man durch Salzsäure vom Silber und bestimmt alsdann die Basen nach den früher angegebenen Methoden (G. Chancel*). Bequeme und gute Me-

*) Compt. Rend. 49. 997. — Journ. f. prakt. Chem. 79. 222.

thode. (Enthält die phosphorsaure Verbindung Thonerde oder Eisenoxyd, so werden diese durch das kohlensaure Silberoxyd vollkommen ausgefällt und sind dem phosphorsauren Silberoxyd beigemengt.)

γ. Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd ab (§. 134. c.) und trennt im Filtrate Uranoxyd von den alkalischen Erden etc. nach §. 160 u. 161, Anhang. Resultate gut.

δ. Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. β. oder γ. Die alkalischen Erden bleiben im ersteren Falle als Chlormetalle neben essigsaurem Alkali und Chloralkalimetall in Lösung, im anderen erhält man sie als salpetersaure Salze gelöst. Resultate gut.

e. *Von Thonerde* (siehe namentlich auch §. 135. h. und l.).

α. (Nach Otto und eigenen Versuchen. Die Methode lässt sich auch bei Gegenwart von Eisenoxyd anwenden.) Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnt einigermaassen, setzt Weinsäure in ziemlicher Menge zu, dann Ammon im Ueberschuss. War die Menge der Weinsäure genügend, so muss die Flüssigkeit nunmehr klar sein. Man versetzt sie mit einer klaren Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit Salmiak und Ammon versetzt ist, im geringen Ueberschuss, lässt im wohl bedeckten Glase 24 Stunden ohne Erwärmen stehen, filtrirt alsdann, wäscht mit verdünnter Ammonflüssigkeit aus, löst den Niederschlag (um ihn ganz vollständig von Thonerde, Eisenoxyd und basisch weinsaurer Magnesia zu befreien) wieder in Salzsäure, setzt ganz wenig Weinsäure zu und fällt wieder mit Ammon. Der Niederschlag wird alsdann nach §. 134. b. α. behandelt. Die im Filtrate enthaltene Thonerde erhält man, indem dasselbe unter Zusatz von so viel kohlensaurem Natron, dass dadurch der vorhandene Salmiak zersetzt wird (denn durch Glühen von Thonerde mit Salmiak würde Verlust entstehen durch entweichendes Chloraluminium, H. Rose), sowie nach Zufügen von etwas salpetersaurem Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Platingefässe geglüht wird. Man löst alsdann in Salzsäure oder Salpetersäure durch andauerndes Erwärmen und trennt die Thonerde von der Magnesia, §. 156. Diese Methode ist nur dann zu empfehlen, wenn die Menge der Thonerde, des Eisenoxyds und der freien Säure nicht zu gross ist, weil anderenfalls so viel Ammonsalz entsteht, dass dadurch die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia beeinträchtigt wird. — Sie eignet sich also z. B. trefflich zur Analyse des Wavellits, aber nur wenig zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden.

β. (Nach Berzelius.) Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa $1\frac{1}{2}$ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlensauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und

wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Natron, zweifach kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlensauren Ammons filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α.*, im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 140. Resultate gut.

γ. (Nach Fuchs.) Man löst in Kalilauge und fügt eine Auflösung von kieselsaurem Kali (Kieselfeuchtigkeit) zu. Die sich bildende schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht. Der Niederschlag von kieselsaurem Thonerde-Kali wird abfiltrirt. Die ganze Menge der Phosphorsäure befindet sich im Filtrate. Man säuert es mit Salzsäure an und trennt Kieselsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

δ. (Nach Wackenroder und eigenen Versuchen.) Man fällt die nicht zu saure Lösung mit Ammon (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) und fügt Chlorbaryum zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach längerem Digeriren wird abfiltrirt. Der Niederschlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure (letztere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden) enthält, wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung sättigt man mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, fügt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, erwärmt damit, fällt etwa in Lösung befindlichen Baryt durch kohlensaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in Lösung, alle Phosphorsäure im Niederschlag. — Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali und fällt nach §. 105. — Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesialösung nach §. 134. b. *α.* (Eine ganz ähnliche Methode hat auch Hermann bei der Analyse des Gibbsits angewendet.)

f. *Von Chromoxyd* (s. auch h. k. und l.).

Man schmelzt mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

g. *Von den Metalloxyden der vierten Gruppe* (s. auch h. k. und l.).

α. Man schmelzt mit kohlensaurem Natron-Kali andauernd und kocht die geschmolzene Masse mit Wasser. Im Filtrate, welches die Phosphorsäure an Natron gebunden enthält, bestimmt man diese nach §. 134. b. *α.*; den Rückstand, welcher meist durch Waschen nicht ganz vollständig vom Alkaligehalt befreit werden kann, löst man nach dem Aussüssen in Säure und bestimmt das betreffende Metall nach den oben angegebenen Methoden. — Soll dieses Verfahren auf das Mangansalz angewendet werden, so nimmt man statt des kohlensauren Natron-Kalis kohlensaures Natron. Einen etwaigen geringen Gehalt von in die Flüssigkeit über-

gegangener Mangansäure beseitigt man durch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser.

β. Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, Salmiak und Ammon und endlich in einem zu verstopfenden Kolben Schwefelammonium zu, lässt an einem gelinde warmen Ort absitzen, bis die Flüssigkeit rein gelb und ganz und gar nicht mehr grünlich erscheint, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 108 bis 114 angegeben. Die Phosphorsäure ergibt sich aus dem Verlust, oder wird nach §. 134. b. *α*. bestimmt. Die Magnesiasalzlösung kann unmittelbar zu dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat gesetzt werden. Man löse den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals und fälle ihn wieder wie in e. *α*. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

γ. (Speciell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Nach R. Arendt und W. Knop*). Man löst in Salzsäure zu einem möglichst kleinen Volumen, fügt zur klaren Lösung Uranchlorür**), bis die Farbe einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt und 1 Tropfen Rhodankalium darin keine Röthung mehr hervorbringt. Man setzt jetzt Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann essigsaures Uranoxyd und freie Essigsäure nebst einigen Tropfen essigsaurer Uranoxydullösung***). Nun erhitzt man zum Kochen. Das Ganze muss deutlich grünlich, nicht schmutzig erscheinen. Man lässt vollständig absitzen und decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag mit Wasser und etwas Salmiak auf und decantirt wieder. Nach Wiederholung dieser Operation verfährt man mit dem Niederschlage nach §. 134. c. Im Filtrate trennt man Uran und Eisen nach §. 160 u. §. 161, Anhang. Resultate befriedigend. Der Zusatz des Uranchlorürs hat die Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür zum Zweck.

δ. (Speciell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Man kann — nach meinen Versuchen — die Phosphorsäure auch folgendermaassen von den Oxyden des Eisens trennen. Man reducirt, wenn nöthig, die Lö-

*) Chem. Centralbl. 1857. 182.

**) Bereitung des Uranchlorürs. Man löst kohlensaures Uranoxyd-Ammon in doppelt so viel Salzsäure, als zur Lösung an und für sich erforderlich ist, fügt einige Tropfen Platinchloridlösung hinzu und wirft feine Kupferdrehspäne im Ueberschuss in die Mischung. Man erhitzt und lässt 10 bis 15 Minuten sieden. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine grüne Farbe an und bald ist das Chlorid in Chlorür verwandelt. Um nun das gelöste Kupferchlorür abzuscheiden, lässt man kochen, bis eine Probe durch Wasser stark gefällt wird, verdünnt alsdann die ganze Lösung, lässt erkalten, filtrirt das Kupferchlorür ab, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das gefällte Kupfersulfür ab, versetzt die Lösung mit Salmiak und kocht sie ein, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen (R. Arendt und W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. S. 164).

***) Bereitung des essigsauren Uranoxyduls. Man fällt die Uranchlorürlösung durch Ammon und löst den Niederschlag in Essigsäure, am besten in der Wärme.

sung mit schwefligsaurem Natron, setzt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Inhalt des Filters ist phosphorsäurefreies Eisenoxyduloxyd; im Filtrat bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *α*.

h. *Von Metalloxyden der zweiten, dritten und vierten Gruppe.*

α. Namentlich von den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul und dem Zinkoxyd, auch dem Eisenoxyd, wenn dessen Menge nicht allzu gross ist.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxyd nach §. 134. b. *δ*. *aa*. Im Filtrate hat man die Basen frei von irgend einem fremden, erst noch abzuscheidenden Körper, was deren Bestimmung sehr erleichtert. Reissig erhielt nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate. — Sollte die Abscheidung der Phosphorsäure bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd und Thonerde durch Zinn geschehen, so wäre das Verfahren von Girard (§. 134. b. *δ*. bb.) einzuschlagen.

β. Von Eisenoxyd, Thonerde, alkalischen Erden und allen anderen durch kohlensauren Baryt nicht fällbaren Oxyden (nach H. Rose).

Man versetzt die salzsaure Lösung, deren freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt und schliesslich durch kohlensaures Natron zum Theil abgestumpft ist, mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss, lässt einige Tage kalt digeriren, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Baryt, ferner überschüssigen kohlensauren Baryt. Im Filtrat sind die übrigen Basen enthalten. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure aus, filtrirt, sättigt mit kohlensaurem Natron, verdampft sammt dem Niederschlag zur Trockne, setzt eine dem Rückstande gleiche Menge reiner Kieselsäure und die sechsfache Menge kohlensauren Natrons zu, erhitzt in einem grossen Platintiegel anfangs schwach, allmählich sehr stark und verfährt im Uebrigen genau nach §. 135. e. *β*.

γ. Von viel Eisenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, nach eigenen Versuchen (Journ. f. prakt. Chem. 45. 258).

Versucht man in solchen Verbindungen die Phosphorsäure nach §. 134. d. abzuscheiden, so gelingt dies zwar, aber die Trennung einer kleinen Menge Phosphorsäure von einer sehr grossen Menge Eisenoxyd ist alsdann höchst lästig. Man verfährt daher besser also. Die salzsaure Lösung erhitzt man zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis kohlensaures Natron einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlensaurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure gibt sich sogleich durch Entste-

hung eines weissen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen solchen, daher sie — im Falle sie zugegen sind — vorher abgeschieden werden müssen). Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich gut abgesondert hat, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammon zusetzt. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure nebst einem kleinen Theil des Eisens, im Filtrat die Hauptmenge des letzteren nebst den alkalischen Erden. Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 135. g. Ist derselbe frei von Thonerde, so kann man ihn auch glühen, wägen und das Eisen darin maassanalytisch bestimmen (§. 113), die Phosphorsäure ergibt sich dann aus der Differenz. Enthält er dagegen Thonerde, so kann man das Eisen als Oxyduloxyd nach §. 134. g. δ. abscheiden und im Filtrat Thonerde und Phosphorsäure nach §. 135. e. α. trennen, oder man kann auch letztere Methode der Phosphorsäureabscheidung zuerst ausführen und dann Eisenoxyd und Thonerde trennen.

i. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 115 bis 127 angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrat nach 134. b. α. Von Silberoxyd trennt man die Phosphorsäure noch einfacher, indem man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure setzt; — von Bleioxyd am leichtesten nach 135. b.

k. *Von allen Basen, mit Ausnahme der Thonerde und der Quecksilberoxyde* (nach H. Rose).

Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach der Methode von H. Rose (§. 134. b. γ.) ab.

α. Enthielt die Substanz kein Eisen, so enthält die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit alle Basen als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch wohl einigem Oxyd. Man entfernt ersteres durch Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Quecksilberchlorür ist frei von anderen Basen. — Entsteht durch Salzsäure nur ein geringer Niederschlag, so setzt man noch Ammon zu und filtrirt erst dann. Im Eiltrat bestimmt man die Basen nach üblicher Weise. Hat man das Quecksilber durch Ammon abgeschieden, so trocknet und glüht man den Niederschlag (unter einem gut ziehenden Rauchfang). Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe näher zu prüfen. Besteht er aus phosphorsauren alkalischen Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden; besteht er dagegen aus reiner Magnesia oder kohlensauren alkalischen Erden, so löst man ihn in Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit. — Häufig wendet man statt der beschriebenen besser folgende Methode an. Man verdampft die vom phosphorsauren

Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang. Sofern salpetersaure Alkalien zugegen sind, muss man während des Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammon zufügen, damit nicht durch entstehendes ätzendes Alkali der Platintiegel angegriffen werde. Den geglühten Rückstand behandelt man je nach Umständen erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure oder sogleich mit Salpetersäure.

β. Enthält die Substanz Eisen, so bleibt der grösste Theil desselben mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul unlöslich zurück. Den gelösten Theil trennt man von den übrigen Basen nach den unten anzugebenden Methoden, den ungelösten erhält man nach dem Glühen des betreffenden Rückstandes mit kohlensaurem Natron-Kali und nach Behandlung mit Wasser als alkalihaltiges Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure und fällt mit Ammon. (Da sich Thonerde nicht so wie Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali zerlegen lässt, während doch die salpetersaure Thonerde ebenso wie das salpetersaure Eisenoxyd schon beim Abdampfen zerlegt wird, so lässt sich das angeführte Verfahren bei Gegenwart von Thonerde nicht anwenden.)

1. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

Man wendet das Verfahren von Sonnenschein (§. 134. b. *β*.) an und trennt in der von dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon abfiltrirten Flüssigkeit die Basen von der Molybdänsäure. Da sich die Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so wie ein Metall der sechsten Gruppe verhält, so ist es anzurathen, Metalle der sechsten und auch solche der fünften Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, bevor man die Phosphorsäure mit Molybdänsäure niederschlägt. — Man hat alsdann diese nur von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man versetzt die saure Flüssigkeit in einem verschliessbaren Kolben mit Ammon bis alkalisch, fügt Schwefelammonium in genügendem Ueberschusse zu und digerirt damit. Sobald die Lösung rothgelb (nicht mehr grünlich) erscheint, filtrirt man die Schwefelmolybdän-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, und trennt die zurückbleibenden Schwefelmetalle und Oxydhydrate der vierten und dritten Gruppe nach den unten anzugebenden Methoden. — Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Salzsäure im mässigen Ueberschusse, scheidet das Schwefelmolybdän nach §. 128. c. ab und bestimmt im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien.

Diese Methode, die Phosphorsäure von Basen zu trennen, ist im hohen Grade empfehlenswerth, namentlich wenn, wie z. B. in Eisensteinen, Ackererden etc. eine kleine Menge Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd und Thonerde zu bestimmen ist. — Da Arsensäure und Kieselsäure

mit Molybdänsäure und Ammon ähnliche gelbe Niederschläge bilden, so ist es nothwendig, diese Säuren erst abzuscheiden. Sollte übrigens dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon auch etwas kieselsaures beigemengt sein, so kann die Phosphorsäurebestimmung doch richtig ausgeführt werden (vergl. §. 134. b. β.).

Da die Trennung der von der Phosphorsäure geschiedenen Basen von dem grossen Molybdänsäure-Ueberschuss lästig ist, so sucht man es am besten so einzurichten, dass eine solche nicht erforderlich wird. Man bestimmt z. B., wenn eine Flüssigkeit vorliegt, die Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält, in einer Portion durch vorsichtiges Fällen mit Ammon die Gesammtmenge der drei Körper, in einer zweiten die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und in einer dritten das Eisenoxyd maassanalytisch. Die Thonerde ergibt sich alsdann aus der Differenz.

§. 136.

2. Borsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Borsäure geschieht entweder *indirect* oder in Form von *Borfluorkalium*.

1. Hat man Borsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung, so kann die Menge derselben durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes nicht bestimmt werden, indem sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen Borsäure in erheblicher Menge verflüchtigt. Dies findet auch dann statt, wenn man die Lösung mit überschüssigem Bleioxyd eindampft.

Man verfährt daher nach einer der folgenden Methoden:

a. Man versetzt die Borsäurelösung mit einer gewogenen Menge reinen, am besten geschmolzenen, kohlensauren Natrons, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in der Lösung vermutheten Borsäure. — Man verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron und unbekannte Quantitäten Kohlensäure und Borsäure. Man bestimmt daher darin die Kohlensäure nach einer der in §. 139 angegebenen Methoden und findet alsdann die Borsäure aus der Differenz (H. Rose).

b. Wendet man bei der in a. angegebenen Methode nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aeq. kohlensaures Natron auf 1 Aeq. Borsäure an (was leicht geschehen kann, wenn man die Menge der Borsäure annähernd kennt), so wird alle Kohlensäure durch die Borsäure ausgetrieben. Man braucht daher nur das Natron vom Rückstande abzuziehen, um die Borsäure zu finden. Da die mit Heftigkeit eintretende Kohlen-

säureentwickelung Verlust herbeiführen kann, so trage man die zuvörderst zur Trockne verdampfte Salzmasse in kleinen Portionen vorsichtig in den rothglühenden Tiegel ein. Resultate gut. F. G. Schaffgotsch*).

c. Enthält eine Lösung ausser der Borsäure Alkalien, so lässt sich die Borsäure nach C. Marignac**) folgendermaassen bestimmen. — Man neutralisirt die Auflösung mit Salzsäure, fügt Chlormagnesium-Chlorammonium zu, und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Borsäure wenigstens 2 Thle. Magnesia kommen, dann setzt man Ammon zu und verdampft. Die Flüssigkeit muss so viel Ammonsalze enthalten, dass das Ammon keinen Niederschlag gibt, oder dass ein entstandener beim Erwärmen bald wieder verschwindet; sollte dies nicht geschehen, so muss noch Salmiak zugesetzt werden. Man dampft die Lösung ganz oder wenigstens zuletzt in einer Platinschale ein, indem man zuweilen einige Tropfen Ammon zusetzt. Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen, aus borsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat durch Silberlösung klar bleibt. — Filtrat und Waschwasser verdampft man nach Zusatz von Ammon neuerdings zur Trockne, glüht, behandelt mit siedendem Wasser und verfährt mit dem ungelöst bleibenden Rückstande wie zuvor.

Beide Rückstände glüht man zusammen in der Platinschale, in welcher man zuletzt abgedampft hat, und zwar so stark als möglich und hinlänglich lange, um die geringen Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, welche in denselben enthalten sein können. Nach dem Wägen bestimmt man im Rückstande die Magnesia und findet die Borsäure aus der Differenz. Die Bestimmung der Magnesia kann man vornehmen, indem man den Rückstand in Salzsäure löst und die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt, — schneller aber und fast ebenso genau erreicht man das Ziel, indem man den Rückstand in einem bestimmten Volumen titrirter Schwefelsäure in Siedehitze löst und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt (vergl. Alkalimetrie).

Bleibt beim Auflösen des Rückstandes etwas Platin zurück, so muss man es wägen und von dem Gewichte der borsauren Magnesia abziehen. — Resultate befriedigend. Marignac erhielt in zwei Versuchen 0,276 statt 0,280.

2. Will man die Borsäure als *Borfluorkalium* bestimmen, so dürfen nur Alkalien (am besten nur Kali) zugegen sein. Man versetzt die Flüssigkeit mit reiner Kalilauge, so dass auf 1 Aeq. vermutheter Borsäure mindestens 1 Aeq. Kali kommt, vermischt mit reiner (kieselsäurefreier) Flusssäure im Ueberschuss und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Es muss soviel Flusssäure angewandt werden, dass

*) Pogg. Annal. 107. 427. **) Zeitschrift für analyt. Chem. I. 405.

davon beim Abdampfen entweicht, so dass die Dämpfe Lackmuspapier röthen. Der Rückstand besteht jetzt aus KFl, BFl_3 und KFl, HFl. Man behandelt die trockene Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 4 Thln. Wasser, lässt unter Umrühren einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und wäscht den Niederschlag in gleicher Weise noch mehrmals, zuletzt auf dem Filter, mit essigsaurer Kalilösung aus, so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird. Durch diese Behandlung gelingt es das Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu entfernen, ohne das Borfluorkalium irgendwie zu lösen. Man wäscht jetzt den Niederschlag — zur Entfernung des essigsauren Kalis — mit Weingeist von 84° Tralles aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Da sich Chlorkalium, salpetersaures, phosphorsaures und selbst, wenn auch etwas schwieriger, schwefelsaures Kali, nicht minder Natronsalze in einer Auflösung von essigsaurem Kali auflösen, so beeinträchtigt die Anwesenheit derselben die Bestimmung der Borsäure nicht, doch darf die Menge der Natronsalze nicht zu gross sein, da das Fluornatrium sehr schwerlöslich ist. Resultate befriedigend. Stromeyer erhielt bei seinen Versuchen statt 100 : 97,5 bis 100,7. Da das erhaltene Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung §. 93. 5. mitgetheilt sind, sehr leicht Kieselfluorkalium enthalten kann, prüft man es zunächst, indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine zweite in kalte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Röthet sich jenes und entsteht in der Schwefelsäure Aufbrausen, so ist das Salz unrein, d. h. es enthält Kieselfluorkalium. Man löst alsdann den wieder gewogenen Rest in siedendem Wasser, setzt Ammon zu, verdampft, löst wieder in siedendem Wasser, setzt abermals Ammon zu und operirt so wenigstens sechs Mal. Endlich filtrirt man, nachdem man mit Ammon nochmals erwärmt hat, die Kieselsäure ab, verdampft zur Trockne und behandelt wiederum mit essigsaurer Kalilösung und Alkohol (A. Stromeyer*). Die Methode der Abscheidung der Kieselsäure muss ich modificiren, denn ein einmaliges Behandeln mit Ammon, wie es Stromeyer vorschreibt, genügt nach meinen Versuchen nicht, um den Zweck zu erreichen.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

a. *Von den Alkalien.*

Man löst das abgewogene borsaure Salz in Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Gegen Ende setzt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und trocknet nun den Rückstand so lange im Wasserbade, bis keine Spur von salzsauren Dämpfen mehr entweicht. Man bestimmt jetzt im Rückstande das Chlor (§. 141), berechnet aus diesem das Alklali und findet

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

somit die Borsäure aus der Differenz. — Diese von E. Schweizer angegebene Methode hat demselben bei der Analyse des Borax sehr gute Resultate geliefert. Sie wird sich auch zur Bestimmung der Basen in einigen anderen borsauren Salzen anwenden lassen. — Dass man in einer anderen Probe des Salzes die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. bestimmen kann, ergibt sich leicht. — Gilt es, die Borsäure neben grossen Mengen alkalischer Salze zu bestimmen, so macht man die Flüssigkeit durch Kali alkalisch, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus, setzt Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab und verfährt dann wie I. 1. c. oder 2. angegeben (Aug. Stromeyer a. a. O.).

b. *Von fast allen anderen Basen.*

Man zerlegt die Verbindungen durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Kalihydrat, filtrirt die gefällte Basis ab und bestimmt im Filtrat die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. War Magnesia zugegen, so kommt leicht etwas davon ins Filtrat. Wählt man nun zur Bestimmung der Borsäure das Verfahren I. 2, so scheidet sie sich beim Neutralisiren mit Flusssäure als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder gleich abfiltrirt oder später durch Behandeln des Borfluorkaliums mit siedendem Wasser, worin dieses löslich, jenes unlöslich ist, entfernt.

c. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium, nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure kann man häufig aus dem Verluste bestimmen. Soll sie direct bestimmt werden, so dampft man das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge und etwas salpetersaurem Kali ein, glüht den Rückstand und bestimmt darin die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. Ist das Metall aus saurer oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sich die Borsäure, sofern andere Säuren nicht zugegen sind, im Filtrat auch nach I. 1. a. oder b. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

d. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die borsaure Verbindung im fein gepulverten Zustande ab, bringt sie in eine geräumige Platinschale, übergiesst und digerirt sie mit einer genügenden Menge Fluorwasserstoffsäure, setzt darauf concentrirte reine Schwefelsäure allmählich tropfenweise zu, erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($BO_3 + 3\,HFl = BFl_3 + 3\,HO$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsaure Salze. Man bestimmt dieselben und findet die Borsäure aus der Differenz. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung durch Schwefelsäure zerlegbar sei.

§. 137.

3. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, oder man ermittelt sie aus der Menge der Chamäleonlösung, welche man zu ihrer Ueberführung in Kohlensäure gebraucht. Auch aus der Quantität des durch sie reducirten Goldes oder aus der Menge Kohlensäure, welche sie bei Zutritt von 1 Aeq. Sauerstoff liefert, lässt sie sich bestimmen.

a. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

Soll diese Bestimmung genaue Resultate liefern, so muss die Lösung neutral oder durch Essigsäure schwach sauer sein; auch darf sie Thonerde, Chromoxyd und Oxyde schwerer Metalle, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd, nicht enthalten. Sind diese Bedingungen nicht gegeben, so müssen sie daher zunächst hergestellt werden. — Man fällt alsdann durch eine im mässigen Ueberschuss zugesetzte Lösung von essigsaurem Kalk. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man nach §. 103.

b. *Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.*

Man stellt nach §. 112. 2. a. cc. (Seite 232) den Titre von Chamäleonlösung mit Oxalsäure fest, löst alsdann die auf ihren Kleesäuregehalt zu untersuchende Verbindung, die frei sein muss von allen sonstigen Körpern, welche auf Chamäleonlösung einwirken würden, in 400 bis 500 Theilen Wasser, beziehungsweise Säure und Wasser, setzt, wenn nöthig, noch eine weitere nicht zu geringe Menge Schwefelsäure zu, erwärmt auf etwa 60^0 C. und tröpfelt alsdann unter fleissigem Umrühren Chamäleonlösung ein, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint (vergl. S. 233). Da man festgestellt hat, wieviel Oxalsäure man mit 100 CC. Chamäleonlösung oxydiren kann, so lehrt eine einfache Rechnung auch die Oxalsäuremenge kennen, welche den zuletzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung entspricht. — Resultate sehr genau.

c. *Bestimmung aus dem reducirten Golde* (H. Rose).

α. In Verbindungen, welche sich in Wasser lösen. — Man setzt zu der Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid und digerirt längere Zeit bei einer der Siedhitze nahen Temperatur bei Abschluss directen Sonnenlichtes. Das gefällte Gold sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. 1 Aeq. Gold (196) entspricht 3 Aeq. C_2O_3 (3 . 36 = 108).

β. In Verbindungen, welche sich in Wasser nicht lösen. — Man löst in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt in einem geräumigen, zuvor mit Natronlauge gereinigten Kolben mit sehr viel Wasser, setzt Goldlösung im Ueberschusse zu, kocht längere Zeit, lässt bei Abschluss des Sonnenlichtes absitzen und verfährt im Uebrigen nach α.

d. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 175 zu beschreibenden Methode der organischen Elementaranalyse, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz mit einer überschüssigen Menge fein gepulverten Braunsteins und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Apparate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$C_2O_3 + MnO_2 + SO_3 = MnO, SO_3 + 2\,CO_2.$$

Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich auf die im speciellen Theile zu besprechende Prüfung des Braunsteins. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von Ammon schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Thle. wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letzteren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlensaures Salz enthalten. — Die Resultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wägungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert. — Statt des Braunsteins lässt sich auch chromsaures Kali anwenden (vergl. §. 130. c.).

II. Trennung der Oxalsäure von den Basen.

Bei der Analyse oxalsaurer Salze ist es wohl in allen Fällen am bequemsten, in einer Portion die Säure nach einer der in I. angegebenen Methoden, in einer anderen die Basis zu bestimmen, zumal letzteres gewöhnlich durch blosses Glühen an der Luft geschehen kann, wobei die Salze entweder Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Bleisalz) oder kohlensaures Salz (die Salze der Alkalien und alkalischen Erden) hinterlassen.

Soll in einer Portion Säure und Basis bestimmt werden, so stehen folgende Methoden zu Gebote:

a. Man bestimmt die Oxalsäure nach I. c. und trennt im Filtrat

das Gold von den vorhandenen Basen nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

b. In vielen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

c. Viele oxalsauren Salze, deren Basen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt werden und im Ueberschusse derselben unlöslich sind, können durch Kochen mit überschüssiger kohlensaurer Kali- oder Natronlösung in Oxyd oder kohlensaures Salz einerseits, und oxalsaures Alkali andererseits zerlegt werden.

d. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 138.

4. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässeriger Lösung hat, am besten als *Fluorcalcium* bestimmt. Man setzt kohlensaures Natron in mässigem Ueberschusse zu, dann eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen und wäscht den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen glüht man denselben in einem Platintiegel (§. 53), übergiesst ihn in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden. Den aus Fluorcalcium und essigsaurem Kalk bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht nach §. 53 und wägt. — Behandelt man den aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag mit Essigsäure, ohne ihn zuvor geglüht zu haben, so lässt sich das Fluorcalcium nur schwierig auswaschen. — Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässerigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht (H. Rose).

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

a. *In löslichen Fluorverbindungen.*

Reagiren die Lösungen derselben sauer, so fügt man kohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so

verfährt man nach I. und trennt im Filtrat die zu bestimmenden Basen von dem überschüssig zugesetzten Kalk, sowie von dem Natron nach den im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Entsteht dagegen durch kohlensaures Natron ein Niederschlag, so erhitzt man zum Kochen, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate das Fluor nach I., im Rückstande dagegen die Basis. Tritt der eben angegebene Fall ein, so hat man übrigens der Sicherheit halber zu untersuchen, ob der Rückstand auch wirklich frei von Fluor ist. — Reagiren die Lösungen der Fluormetalle neutral, so versetzt man sie mit einer genügenden Menge von Chlorcalcium, erhitzt in einer Platin-, weniger gut in einer Porzellanschale zum Kochen, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag von Fluorcalcium durch Decantation mittelst siedenden Wassers aus, bringt den völlig ausgewaschenen aufs Filter, trocknet, glüht und wägt ihn. — Die Basen finden sich im Filtrat und sind von dem überschüssig zugesetzten Kalksalze zu trennen. — Dass die Basen in besonderen Portionen auch nach b. bestimmt werden können, ergibt sich von selbst.

b. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

α. In wasserfreien.

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann.

β. In wasserhaltigen.

aa. *Eine Probe der Verbindung gibt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeschlag, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, sodann nach II. b. α. Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. b. α. durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Thln.) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mischung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmählich bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flusssäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

Von einer weiteren Methode der Fluorbestimmung werden wir im fünften Abschnitte bei der Trennung des Fluors von Kieselsäure zu sprechen haben.

Vierte Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 139.

1. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

a. *In einem Gemenge von Gasen.*

Man mischt die Gase, nachdem man sie mittelst einer Chlorcalciumkugel vollständig getrocknet hat, in einer graduirten Röhre über Quecksilber genau ab, schiebt dann eine Kugel von Kalihydrat, welche man mit Hülfe einer Pistolenkugelform an einen Platindraht gegossen hat, im befeuchteten Zustande ein, lässt 24 Stunden oder überhaupt so lange darin, bis keine Verminderung des Gasvolumens mehr erfolgt, zieht dann die Kugel heraus, misst den Gasrückstand, schiebt dieselbe oder eine neue befeuchtete Kalikugel ein und setzt dies fort, bis weitere Absorption nicht erfolgt. Die Kohlensäure ergiebt sich aus der Differenz, vorausgesetzt, dass neben der Kohlensäure kein sonstiges durch Kali absorbirbares Gas vorhanden gewesen ist (vergl. auch §. 12 bis 16).

Ist die Menge der Kohlensäure sehr gering, so gibt das beschriebene Verfahren keine hinlänglich genauen Resultate. Man wähle alsdann eine der Methoden, welche in dem Abschnitte „Analyse der atmosphärischen Luft“ zur Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure empfohlen sind.

b. *In wässeriger Lösung.*

α. Mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon.

Man versetzt Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung *) mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung eine kurze Zeit lang zum Kochen, wobei sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt oder Kalk abzuscheiden pflegt, und filtrirt die klar abgesetzte noch heisse Flüssigkeit rasch und unter möglichster Abhaltung der Luft. Von dieser Lösung

*) Erstere ist vorzuziehen, wenn man später nach aa., letztere wenn man nach bb. verfahren will.

bringt man etwa 50 bis 80 CC. in eine etwa 300 CC. fassende Flasche mit gut verschliessbarer Mündung. Solcher Flaschen bereitet man mehrere vor. — Es handelt sich jetzt darum, bestimmte Mengen Kohlensäurelösung ohne Gasverlust in die Gefässe zu bringen.

Hat man das Wasser in einem Kruge, oder fliesst es aus einem Rohre aus, so wägt man die die ammoniakalische Lösung enthaltenden Flaschen sammt ihren Kautschukstopfen einzeln, lässt alsdann in jede vorsichtig Wasser einfliessen (bei Krügen — nach Abkühlung auf etwa 4° C. — mittelst eines Hebers*), bis die Flasche fast voll ist, verstopft sofort, wägt jetzt wieder und erfährt so die Menge des Wassers, welche in einer jeden Flasche enthalten ist; oder man misst die 50 bis 80 CC. der ammoniakalischen Lösung genau ab, bringt sie in einen Kolben, füllt dann das Wasser ein, wie angegeben, bezeichnet seinen Stand mittelst des Diamantes oder auch eines Papierstreifens, misst den Inhalt des Kolbens bis an die Marke später aus, zieht die 50 bis 80 CC. davon ab und erfährt so das Volumen des kohlensauren Wassers.

Lässt sich dagegen das kohlensaure Wasser dadurch in einen Stechheber (oder eine grosse Pipette) bringen, dass man diesen in die Quelle einsenkt, so dass das Wasser von unten eindringt, so ist es bequemer, sein Volumen mit Hülfe eines solchen zu bestimmen. Man fülle den Stechheber nicht bis ganz oben, sondern bis an eine etwas unter der oberen Mündung befindliche Marke. Nachdem man ihn ganz gefüllt aus der Quelle genommen hat, wischt man ihn aussen rasch ab, lässt Wasser ausfliessen, bis der Stand desselben der Marke entspricht und entleert dann den Inhalt des Stechhebers in eine der nach Angabe vorbereiteten Flaschen, welche sogleich zu verstopfen ist. In gleicher Weise füllt man auch die anderen Flaschen. Ist das Wasservolumen noch nicht bekannt, welches der bis zur Marke gefüllte Stechheber ausfliessen lässt, so muss es durch Entleeren in einen Messcylinder später bestimmt werden. Beim Einfliessen des kohlensauren Wassers in die ammoniakalische Lösung trübt sich letztere in der Regel sofort, aber erst nach $1^1/_2$- bis 2stündigem Erhitzen auf 100° C. (man stellt die Flaschen in einen eisernen mit Wasser gefüllten Topf und erhitzt dieses zum Sieden) scheidet sich alle Kohlensäure in Form von kohlensaurem Baryt oder Kalk aus**). Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man den Niederschlag bei Luftabschluss absitzen und verfährt alsdann nach einer der folgenden Methoden. — Das Verfahren, den Inhalt der Flaschen zum wallenden Kochen zu bringen, ist zu verwerfen. Es wirkt alsdann das Chlorammonium zersetzend auf die kohlensauren alkalischen Erden, kohlensaures Ammoniak entweicht und

*) Giesst man aus dem Kruge direct in die Flasche, so kommt sehr leicht ausser dem kohlensauren Wasser auch noch kohlensaures Gas in letztere.

**) Man erklärt diese Erscheinung bekanntlich in der Art, dass man annimmt, Kohlensäure und Ammoniak bildeten beim Zusammenkommen zunächst carbaminsaures Ammon, $2(NH_3, CO_2) = NH_4O,\ CO_2{}^\frown C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases}$.

die Bestimmung wird ungenau. — Andererseits genügt ein blosses $1\frac{1}{2}$- bis 2stündiges Hinstellen der Flaschen auf ein Wasserbad (wobei die Temperatur der Flüssigkeit nur auf etwa 87° C. steigt) nicht immer, um das carbaminsaure Ammon vollständig zu zersetzen.

aa. *Gewichtsanalytische Bestimmungsweise.* Man giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter ab, füllt das Glas mit warmem Wasser, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, glüht gelinde und wägt (101. 2. a.). Aus der Menge des kohlensauren Baryts ergibt sich die der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass in der Lösung von durch Ammon und Chlorbaryum fällbaren Substanzen nur Kohlensäure enthalten gewesen ist. War letzteres nicht der Fall, enthält somit der kohlensaure Baryt kohlensauren Kalk, phosphorsauren Baryt, Eisenoxyd oder dergl., so bestimmt man in dem gelinde geglühten, aber nicht gewogenen Niederschlage die Kohlensäure nach einer der in II. angegebenen Methoden, z. B. nach II. c. (Schmelzen mit Boraxglas). Das vom Niederschlage so viel wie möglich getrennte Filter verbrennt man am besten zu Asche und fügt diese dem Niederschlage bei. Ist dessen Menge sehr bedeutend, so wägt man ihn besser erst im Ganzen und bestimmt dann die Kohlensäure in einem abgewogenen Theil des gleichförmig gemengten Pulvers.

Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlages mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie — nachdem das Glas völlig ausgewaschen — in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlensaurem Natron und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinem besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist.

bb. *Maassanalytische Bestimmungsweise.* Man filtrirt ab wie in aa., doch braucht man den Niederschlag nicht ganz aufs Filter zu bringen, es können vielmehr die in der Kochflasche haftenden Theile in dieser durch Decantation ausgewaschen werden. Das Auswaschen ist fortzusetzen, bis das Filtrat mit Silberlösung völlig klar bleibt. Man stellt nun den das Filter enthaltenden Trichter auf die Kochflasche, in welcher der Niederschlag zuerst enthalten war, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in die Flasche. Das Filter breitet man schliesslich auf einer Glasplatte aus und spritzt die noch anhaftenden Theilchen ebenfalls in die Flasche, was leicht und vollständig gelingt. Da auch der vollkommen ausgewaschene Niederschlag noch geringe Mengen Ammoniak zurückhält, so erhitze man, um dieses auszutreiben, den Inhalt der Flasche eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden. Jetzt fügt man etwas Lackmustinctur hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette Normal- (oder nach Umständen Zehntel-Normal-) Salpetersäure oder Salzsäure zufliessen, bis die Flüssigkeit deutlich roth

geworden, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und setzt dann titrirte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nachdem die Cubikcentimeter der Säure und des Natrons notirt sind, lässt man wieder etwa 1 CC. Säure zufliessen, erhitzt zum Kochen und setzt neuerdings Natronlauge zu bis blau. Dies kann man mehrmals wiederholen. Zieht man das der zugesetzten Natronlauge entsprechende Säurevolumen von dem überhaupt zugesetzten Säurevolumen bei jedem einzelnen Versuche ab, so erfährt man die Säuremenge, welche aus dem kohlensauren Kalk oder Baryt die Kohlensäure ausgetrieben hat und letzterer äquivalent ist. Die Einzelnheiten dieses Verfahrens siehe §. 223. Da sich zuweilen der Lackmusfarbstoff mit aus dem Niederschlage ausgeschiedener Kieselsäure niederschlägt, so ist man öfters genöthigt, nochmals etwas Lackmustinctur zuzufügen. Sollte man auch hierdurch nicht sicher zum Ziele kommen, so setzt man Natronlauge zu, bis die Endreaction fast erreicht ist, liest deren Stand in der Bürette ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, nimmt die Hälfte des ganzen Volumens von dem klaren Filtrat, fügt ganz vorsichtig Natronlauge zu bis blau, verdoppelt die Menge der hierzu erforderlichen und zählt sie der zuerst verbrauchten zu. Dass man die eben eintretende alkalische Reaction anstatt mittelst Lackmus auch durch Curcumapapier nach der in γ. beschriebenen Weise ermitteln kann, versteht sich von selbst.

Die in α. angeführten Methoden liefern nur dann gute Resultate, wenn man mit grosser Sorgfalt die vielen Fehlerquellen vermeidet, welche die Genauigkeit beeinträchtigen. Häufig werden zu hohe Resultate erhalten, weil die klare Mischung von Chlorcalcium und Ammon noch oder wieder carbaminsaures Ammon enthält, weil beim Abfiltriren Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, und bei bb. namentlich, wenn man versäumt, das dem Niederschlag innig anhaftende Ammoniak durch längeres Kochen oder Glühen zu entfernen. — Diese das Resultat erhöhenden Umstände werden theilweise dadurch compensirt, dass die kohlensauren alkalischen Erden in der Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit und dem Waschwasser nicht absolut unlöslich sind. — Erhitzt man die Mischung des kohlensauren Wassers mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon nicht so wie angegeben, so können hierdurch, wie ich oben bereits bemerkt habe, die Resultate zu niedrig ausfallen; sei es, dass man durch ungenügendes Erhitzen das carbaminsaure Ammon nicht völlig zersetzt, sei es, dass man durch wallendes Kochen kohlensaures Ammoniak ausgetrieben hat.

β. Mit Kalkhydrat.

Man bringt in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche 2 bis 3 Grm. von kohlensaurem Kalk vollkommen freies Kalkhydrat *), versieht sie

*) Dasselbe bereitet man, indem man frisch gebrannten Kalk mit Wasser in der Art löscht, dass das erhaltene Hydrat trocken und pulverig erscheint. — Erweist es sich beim Eintragen in Salzsäure nicht als kohlensäurefrei, so glühe man es in

mit einem guten Kautschukstopfen, tarirt oder wägt genau, lässt dann das kohlensaure Wasser einfliessen, verstopft sofort und wägt wieder. — Soll das Wasser mittelst eines Stechhebers abgemessen werden, so kann man natürlich das Tariren der Kochflasche ersparen. — Man erhitzt den Inhalt des Kolbens unter zeitweisem Lüften des Stopfens eine Zeit lang im Wasserbade, um den Uebergang des amorphen kohlensauren Kalks in krystallinischen zu beschleunigen, und filtrirt, ohne den Niederschlag aufzuschütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab, was in sehr kurzer Zeit beendigt ist. Man wirft darauf ohne irgend auszuwaschen das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befindet und bestimmt die Kohlensäure nach II. e. — Dieses Verfahren, welches ich erst seit neuester Zeit anwende, zeichnet sich den in α. beschriebenen gegenüber durch grössere Einfachheit, raschere Ausführbarkeit und genauere Resultate so vortheilhaft aus, dass ich überzeugt bin, man werde ihm bald allgemein den Vorzug einräumen. — Enthält das kohlensaure Wasser doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man ausser dem Kalkhydrat zweckmässig eine zur Zersetzung des kohlensauren Alkalis genügende Menge Chlorcalcium zu.

γ. Nach Pettenkofer *).

Das Princip dieses einfachen und rasch ausführbaren Verfahrens besteht darin, dass man zu einer gemessenen Menge titrirten Kalkwassers (oder unter Umständen Barytwassers) das kohlensaure Wasser in einem Verhältnisse bringt, dass Kalk vorwaltet. Nach vollständiger Abscheidung des kohlensauren Kalkes bestimmt man in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit den Kalküberschuss durch Titriren mit Oxalsäure, berechnet denselben aufs Ganze, findet aus der Differenz den durch Kohlensäure gefällten Kalk und somit auch die ihm äquivalente Kohlensäure.

Enthält ein Wasser nur freie Kohlensäure, so hat man bei der Bestimmung bloss zu beachten, dass der sich bildende kohlensaure Kalk anfangs, so lange er amorph ist, in Wasser sehr merklich löslich ist und demselben alkalische Reaction ertheilt. Man kann daher erst dann den ungefällt gebliebenen Kalk titriren, wenn sich der entstandene kohlensaure Kalk krystallinisch ausgeschieden hat, was — wenn man nicht auf 70° bis 80° erwärmt — erst nach 8- bis 10stündigem Stehen der Fall ist.

Enthält dagegen ein Wasser kohlensaures Alkali oder ein anderes Alkalisalz, dessen Säure Kalk fällen würde, so muss zu deren Zersetzung zunächst eine neutral reagirende Chlorcalciumlösung zugefügt werden. Dieser Zusatz beseitigt auch die aus Anwesenheit von freiem Alkali im

einem Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase unter Ueberleiten von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft in einem Röhrenofen, wie er bei der Elementaranalyse organischer Körper angewandt wird.

*) Buchner's neues Repert. 10, 1.

Kalkwasser oder von kohlensaurer Magnesia im kohlensäurehaltigen Wasser hervorgehenden Uebelstände, welche darin bestehen, dass oxalsaures Alkali oder oxalsaure Magnesia mit kohlensaurem Kalk, welcher in der zu titrirenden Flüssigkeit nie ganz fehlt, sich zu oxalsaurem Kalk und kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Magnesia umsetzen, welche letzteren natürlich wiederum Oxalsäure in Anspruch nehmen.

Bei Gegenwart von Magnesiasalzen in dem kohlensauren Wasser muss, um die Fällung der Magnesia zu verhüten, ausserdem etwas Salmiak zugesetzt werden, dann aber darf man das Krystallinischwerden des kohlensauren Kalks nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sich dabei Ammoniak verflüchtigt.

Man beginnt die Bestimmung damit, dass man die Relation zwischen dem Kalkwasser und der Oxalsäurelösung (welche Pettenkofer durch Auflösen von 2,8636 Grm. reiner, weder verwitterter noch feuchter krystallisirter Oxalsäure zu 1 Liter, also von der Stärke bereitet, dass 1 CC. 1 Milligr. Kohlensäure ausfällt) feststellt. Es geschieht, indem man von der Oxalsäurelösung zu 45 CC. Kalkwasser aus einer Quetschhahnbürette so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction eben verschwunden ist. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst. Das Ende erkennt man mittelst empfindlichen Curcumapapiers. Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäure auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. Durch den ersten Versuch erfährt man die Reaction fast, durch einen zweiten, bei dem man erst gegen Ende anfängt zu prüfen, ganz genau. — Soll nun ein kohlensaures Wasser, z. B. ein Brunnenwasser, geprüft werden, so bringt man 100 CC. in einen Glaskolben, versetzt mit 3 CC. einer neutralen, nahezu gesättigten Chlorcalcium- und mit 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung, fügt 45 CC. des titrirten Kalkwassers zu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt und lässt 12 Stunden lang stehen. Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 CC. Von der klar abgesetzten Flüssigkeit nimmt man mit einer Pipette zweimal je 50 CC. heraus und bestimmt in der ersten Portion den noch freien Kalk mittelst Oxalsäure annähernd, in der zweiten genau. Man multiplicirt die beim letzten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter mit 3 und zieht das Product von den Cubikcentimetern Oxalsäurelösung ab, welche 45 CC. Kalkwasser entsprechen. Die Differenz ist äquivalent dem durch Kohlensäure gefällten Kalk und jeder Cubikcentimeter entspricht 1 Milligramm Kohlensäure.

Die Methode ist bequem, gut und namentlich für verdünnte kohlensaure Wasser sehr zu empfehlen. Bei concentrirteren ersetzt man das Kalkwasser zweckmässig durch Barytwasser, vergl. Bestimm. der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen und Bestimmung derselben in Salzen.

a. *Von neutralen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.*

Enthalten die Salze sicher 1 Aeq. Kohlensäure auf 1 Aeq. Basis, und ist kein weiteres alkalisch reagirendes Salz zugegen, so kann man die Menge der Basis alkalimetrisch bestimmen (§. 219. 220. 223) und für je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung bringen.

b. *Von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlensaures Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlensaure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien. Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel (bei Cadmium- und Bleioxyd in einem Porzellantiegel) zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelröhre vor, durch welche trockne Kohlensäure geleitet wird. — Die Kohlensäure ergibt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen. Man glüht die Substanz in einer Kugelröhre, durch welche man wohlgetrocknete Luft oder — sofern oxydable Substanzen vorhanden sind — Kohlensäure leitet und die man mittelst eines gut schliessenden getrockneten Korkes mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung setzt. — Während des Glühens erhält man das hintere Ende der Kugelröhre mittelst einer kleinen Lampe so heiss, dass sich daselbst Wasser nicht verdichten kann, hütet sich aber wohl, den Kork zu verbrennen. — Der Gewichtsverlust der Röhre giebt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser an; somit ist die Differenz gleich der Kohlensäure. Statt des Kugelrohres kann man auch eine etwas weitere Glasröhre nehmen und die Substanz in einem Schiffchen, welches vorher und nachher gewogen wird, in die Röhre schieben.

a. *Von allen Basen ohne Ausnahme, wenn die Verbindungen wasserfrei sind.*

Man schmelzt Boraxglas in einem gewogenen Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten, wägt, bringt dann die wohlgetrocknete Substanz in den Tiegel und wägt wieder. Man erfährt so sowohl das Gewicht der kohlensauren Verbindung, als das des Boraxglases. Man sorge, dass jenes zu diesem etwa im Verhältniss 1 : 4 steht. Man erhitzt jetzt bei allmählich gesteigerter Hitze zuletzt zum Rothglühen und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wägt man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate sehr genau (Schaffgotsch).

Man beachte, dass man Boraxglas sehr wohl, ohne dass Verflüchti-

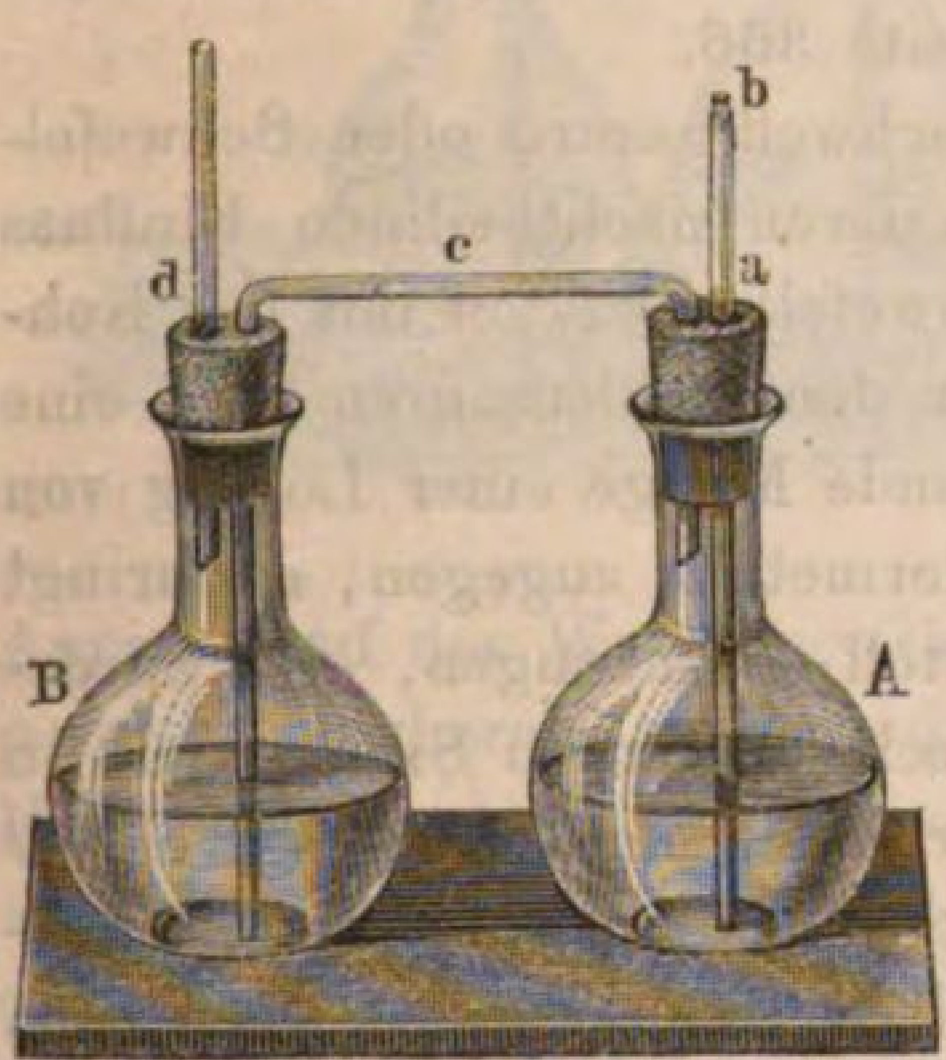
gung eintritt, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bei Rothglühhitze im Schmelzen erhalten kann, dass man aber bei Weissglühhitze (beim Glühen über dem Gasgebläse) schon in wenigen Minuten merklichen Verlust erleidet *). Ein Zurückbleiben von einigen Kohlensäurebläschen in der schmelzenden Masse ist auf das Resultat ohne Einfluss.

d. *Von allen Basen ohne Ausnahme* (*Bestimmung aus dem Gewichtsverluste*).

aa. Wenn die Basen, an welche die Kohlensäure gebunden ist, mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.

Man bedient sich alsdann zweckmässig des in Fig. 69 abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Grösse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. *B* kann kleiner sein als *A*. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen oder durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Kautschuk- oder Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $^1/_3$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* hinüberfliesst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwickelung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliessen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, so

Fig. 69.



*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 65.

dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kommt, den Verschluss auf *a*, und saugt an *d* so lange, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt *). Nach etwa 3 Stunden bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthalten gewesenen Kohlensäure.

Nimmt man die Kölbchen *A* und *B* hinlänglich klein, so lässt sich der Apparat so herstellen, dass er sammt der Füllung nicht mehr als etwa 70 Gramm wiegt und somit auch auf feinen analytischen Wagen abgewogen werden kann. — Die mit diesem — von Will und mir zuerst angegebenen — Apparate zu erhaltenden Resultate sind, wenn die Menge der vorhandenen Kohlensäure nicht allzu gering ist, recht genau. Der Apparat ist — namentlich um ihn leichter zu machen — vielfach abgeändert worden, vergl. die Anmerkung auf Seite 366.

Sind neben den kohlensauren Salzen schwefligsaure oder Schwefel-Verbindungen anwesend, so beseitigt man deren nachtheiligen Einfluss (Entbindung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff mit der Kohlensäure) am besten dadurch, dass man zu dem kohlensauren Salz eine zur Zersetzung jener etwas mehr als genügende Menge einer Lösung von gelbem chromsauren Kali fügt, — sind Chlormetalle zugegen, so bringt man, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff vorzubeugen, eine zu deren Zersetzung genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds in das Entwickelungskölbchen, oder man verbindet das Ausgangsrohr *d* mit einem kleinen U-förmigen Rohre, welches anfangs mit dem Apparat tarirt und später mit ihm gewogen wird. Dasselbe ist nach dem zweckmässigen Vorschlage Stolba's mit Bimssteinstückchen zu füllen, welche mit einer überschüssigen, concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben aller Luft gekocht, dann getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind. Das nicht mit *d* verbundene Ende des U-förmigen Röhrchens, welches, auch wenn es nur 8 Cm. Schenkelhöhe bei 1 Cm. innerem Durchmesser hat, seinen Zweck vollkommen erfüllt, wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, in dem ein kurzes Glasröhrchen steckt. An diesem saugt man dann mittelst eines Kautschukschlauches statt an *d*.

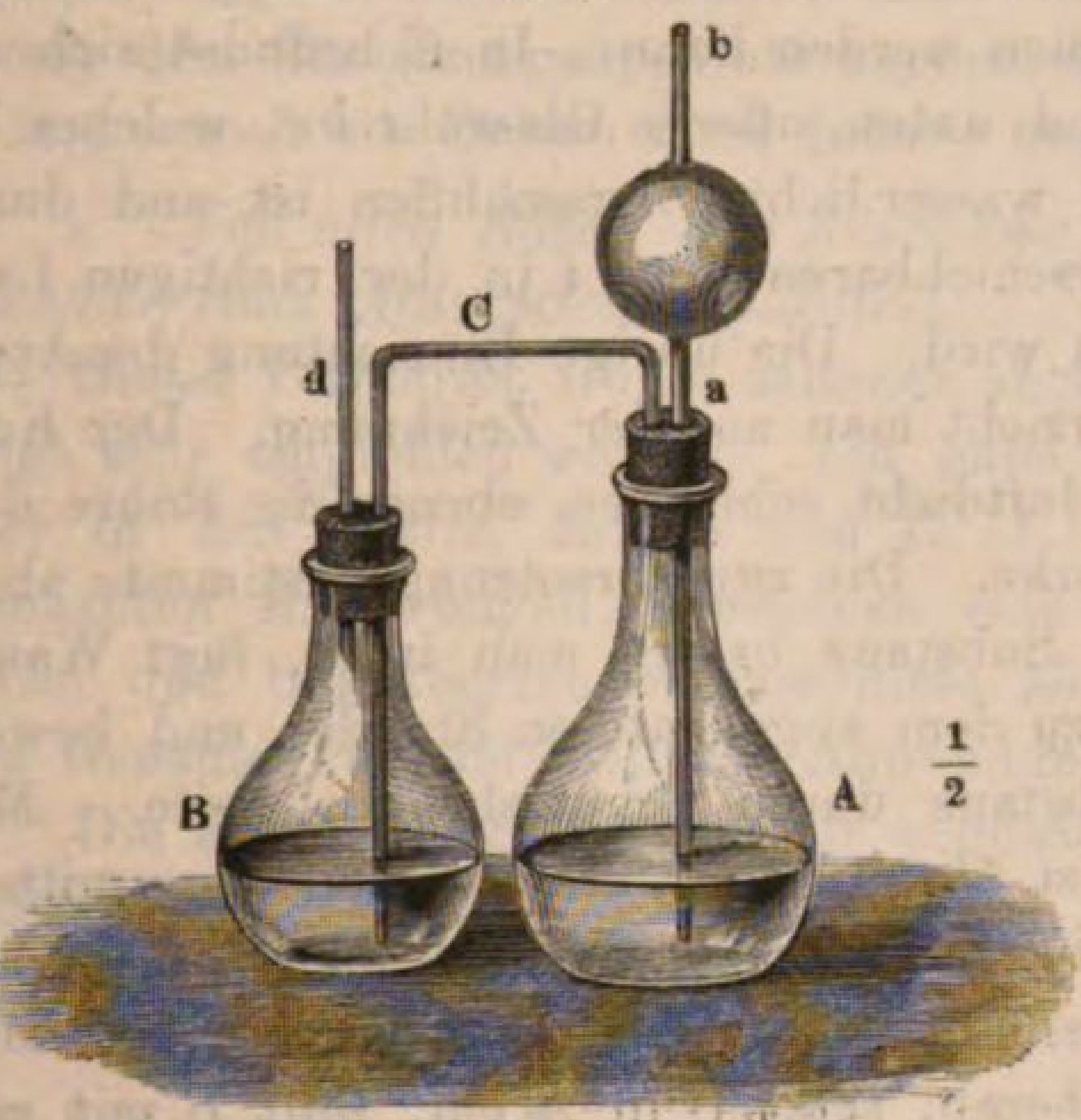
bb. Wenn die Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlensauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 70 darstellt.

*) Bei genauen Versuchen ist es zweckmässig, die Röhre *a* während des Durchsaugens bei *b* mit einem Chlorcalciumrohre zu verbinden.

Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *ab*, welche, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Fig. 70.



Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelröhre *ab* enthält verdünnte Salpetersäure, und zwar mehr als das kohlensaure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch ein bei *b* aufgedrücktes, gut geknetetes Wachskügelchen oder ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem eingesteckten Glasstäbchen am Herausfliessen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht anfangs nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachsstöpfchens oder Herausziehen des Glasstäbchens ein wenig Salpetersäure ausfliessen und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zersetzt ist. Man erhitzt nunmehr den Inhalt von *A* zum beginnenden Sieden, öffnet den Verschluss bei *b*, saugt die Kohlensäure aus dem Apparate, wie in aa. angegeben, und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

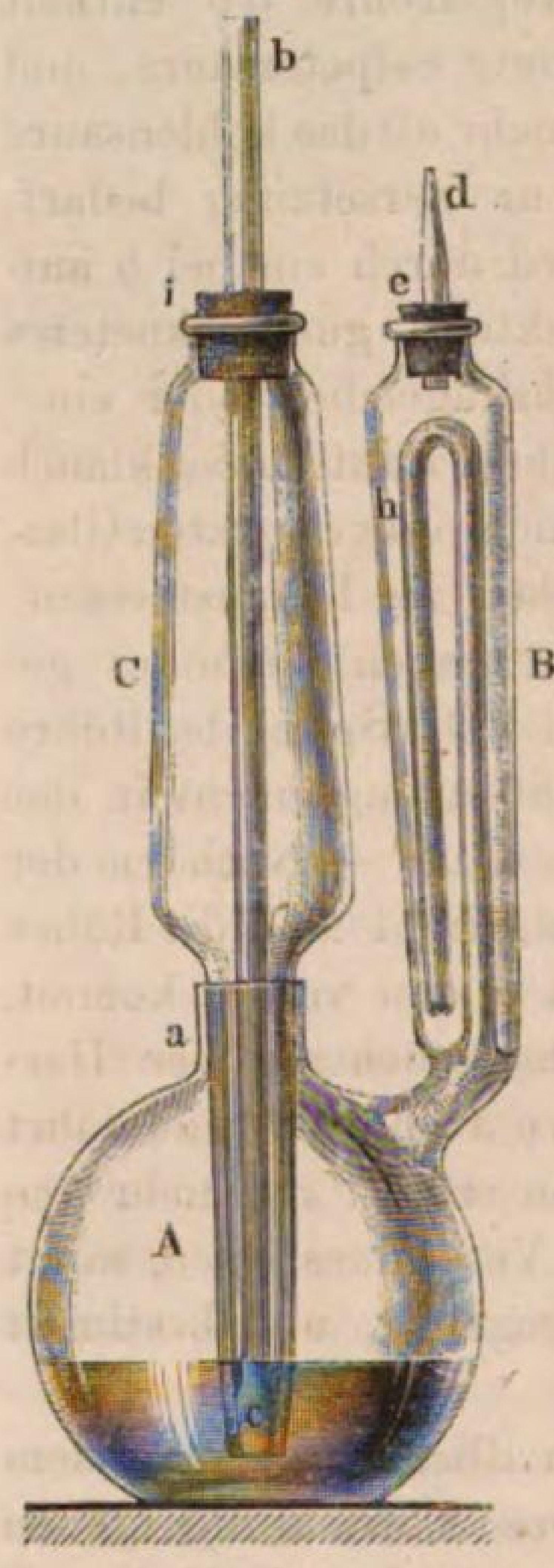
Fig. 71.



Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *C* mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden oder an einem eingeklemmten Faden hängenden, nach dem Tariren umzuwerfenden oder einzusenkenden Röhrchen in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann, — dass man den Verschluss der Röhre *a* durch einen bei *b* anzubringenden kleinen Quetschhahn bewerkstelligen kann u. s. w. Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate weniger oder nicht. Einen so von Fr. Mohr modificirten Apparat zeigt Fig. 71.

Von den verkäuflichen und künstlicheren, aber auch leichteren Apparaten erwähne ich noch den Geissler'schen*), Fig. 72. Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. — *C* ist bei *a* in *A* eingeschliffen, so dass er luftdicht schliesst und doch, zum Behufe der Füllung und Entleerung von *A*, leicht abgenommen werden kann. In *C* befindet sich ein oben und unten offenes Glasrohr *bc*, welches bei *c* in *C* wasserdicht eingeschliffen ist und durch den verschiebbaren Kork *i* in der richtigen Lage erhalten wird. Die übrige Einrichtung des Apparates ersieht man aus der Zeichnung. Der Kork *e* muss luftdicht schliessen, ebenso die Röhre *d* in dem Korke. Die zur Zersetzung bestimmte abgewogene Substanz bringt man in *A*, fügt Wasser zu bis zu dem angedeuteten Stande, und bewegt die Substanz durch Schütteln zur Seite. Man füllt jetzt *C* mit verdünnter Salpetersäure mittelst einer Pipette fast voll, nachdem man zuvor *i* hinaufgedreht hat, ohne *b* zu heben, dreht den Kork wieder herab, setzt *C* in *A* ein, füllt *B* mit concentrirter Schwefelsäure stark zur Hälfte und verschliesst *b* oben mit einem kleinen Wachskügelchen oder einem Stückchen Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäbchen. Nach dem Wägen vollbringt man die Zersetzung, indem man *b* etwas lüftet und so Säure aus *C* in *A* fliessen lässt. Die Kohlensäure entweicht durch *h* in die Schwefelsäure und verlässt, durch diese getrocknet, bei *d* den Apparat. Wenn die Zersetzung beendigt ist, erhitzt man *A* vorsichtig, bis zum beginnenden Sieden seines Inhaltes, öffnet den Verschluss bei *b* und saugt bei *d* mittelst eines kleinen Schlauches die Kohlensäure aus. Nach dem Erkalten wägt man**).

Fig. 72.



Zieht man es vor, das kohlensaure Salz durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, so wählt man zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure mit wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd überzogene und durchdrun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 35.

**) Kohlensäureapparate, welche denselben Zweck auf etwas abgeänderte Weise erreichen lassen, sind von H. Rose, Fritzsche, Rogers (s. H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. II. 806 u. f.), Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 247), M. Schaffner (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 335), Werther (Modification des oben beschriebenen Geissler'schen Apparates, Journ. f. prakt. Chem. 61. 99), J. D. Smith (Chem. Gaz. 1855. 201), A. Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 67. 63), Th. Simmler (Journ. f. prakt. Chem. 71. 158), Al. Bauer (Briefl. Mittheilung), P. Hart (Chem. Gaz. 1859. 174), C. D. Braun (Dingler's polyt. Journ. 155. 301), E. J. Reynolds (Chem. News 1862. 143) und Anderen beschrieben worden.

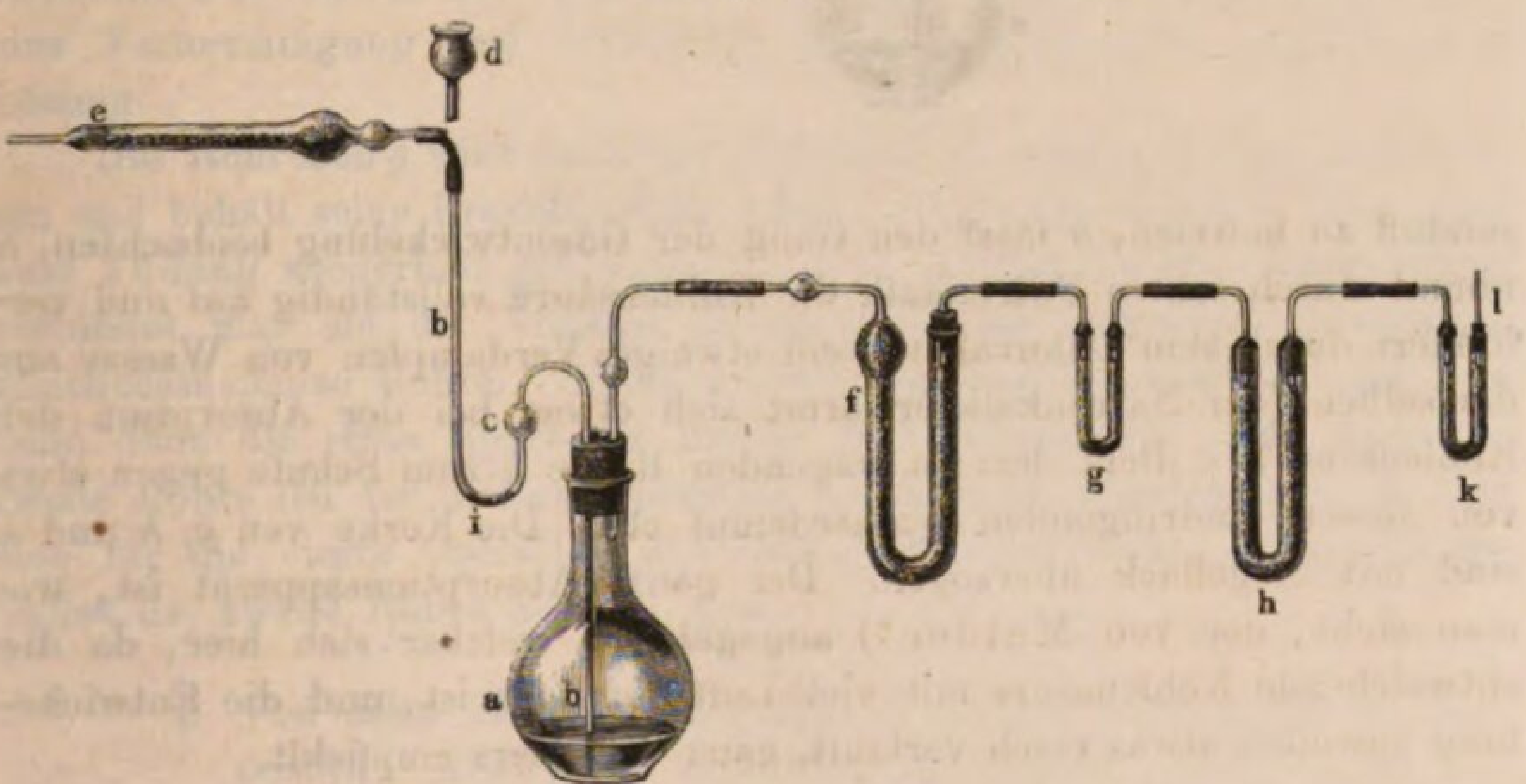
gene Bimssteinstückchen, welche nicht allein den Wasserdampf, sondern auch das Chlorwasserstoffgas zurückhalten (Stolba, Dingler's polyt. Journ. 164. 128). In Betreff ihrer Herstellung vergleiche aa. Man füllt damit zweckmässig die beiden Schenkel einer leichten U-förmigen Röhre, deren Grösse dem Zersetzungsapparate angepasst wird. Die Röhre kann dienen, so lange noch ein Drittel ihres Inhalts ungefärbt geblieben ist.

e. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates).*

Dieses Verfahren, früher seltener angewandt, ist von Kolbe*) neuerdings sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller in den letzten Jahren von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und bin überzeugt, dass diese Methode wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit bald vielfache Anwendung finden wird.

Die Einrichtung des von mir angewandten Apparates ist aus Fig. 73 ersichtlich.

Fig 73.

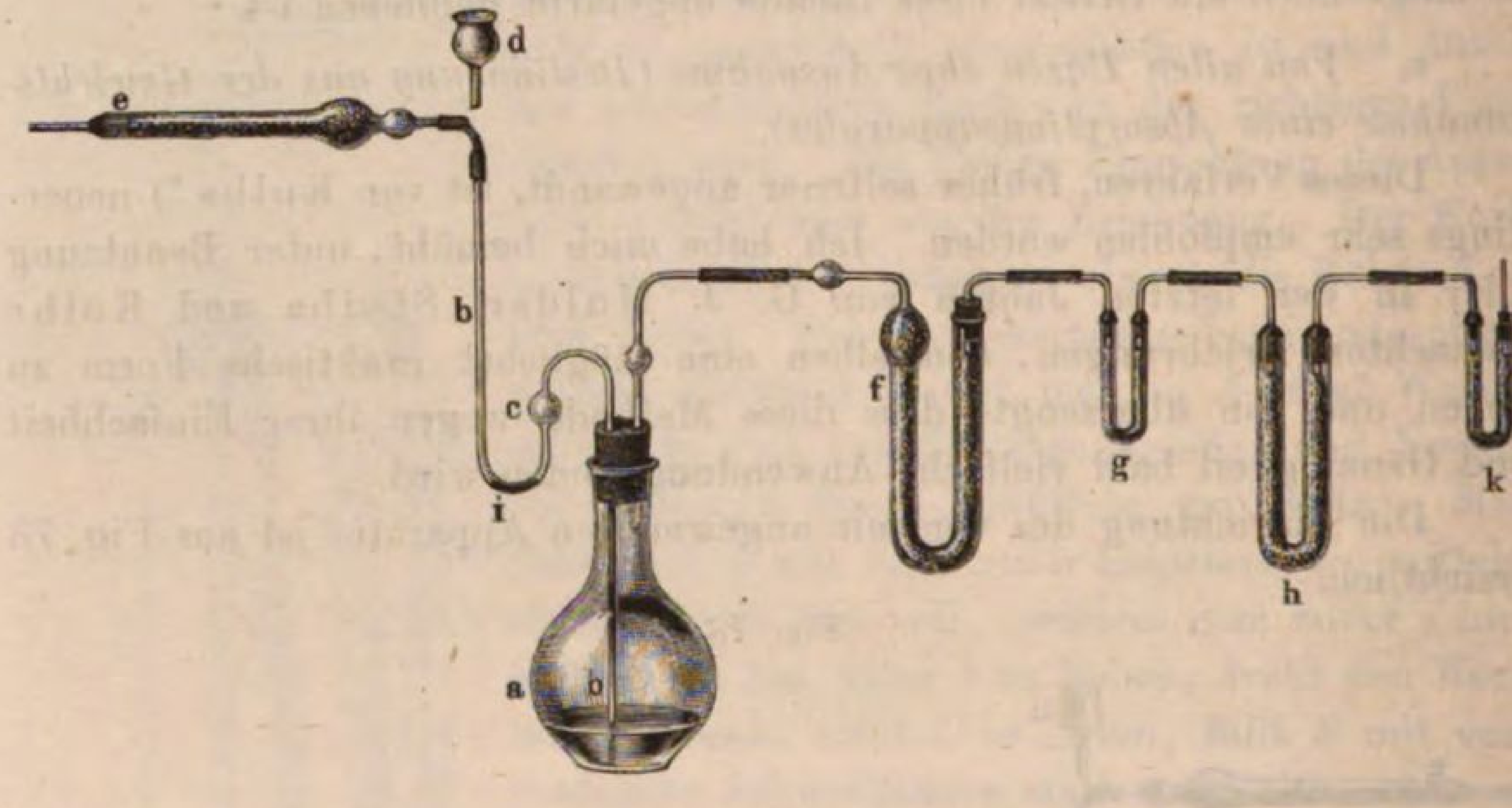


a ist der etwa 300 CC. fassende, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Entwickelungskolben, *bb* eine zweimal gebogene, bei *c* zu einer kleinen Kugel erweiterte Röhre, welche mittelst eines kleinen Kautschukschlauches bald mit dem Trichterchen *d*, bald mit der Natronkalk oder Kalihydrat enthaltenden Röhre *e* verbunden wird. Das U-förmige Rohr *f* ist in dem mit einer Kugel versehenen Schenkel mit Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums, in dem andern Schenkel mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche mit wasserfreiem Kupfervitriol durchdrungen und überzogen sind (vgl. oben Seite 364). Das U-förmige Röhrchen *g* enthält Glasstückchen, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln kleine Asbestpfropfen, das Rohr *h* ist zu 7/8 Theilen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 119, 130.

mit etwa 20 Grm. grobkörnigem Natronkalk und gegen das äussere Ende hin zu $^1/_8$ Theil mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt, — *k* (Fig. 74) enthält im äusseren Schenkel Natronkalk, im inneren Chlorcalcium. — *f* dient dazu, die entweichende Kohlensäure von Wasserdampf und Chlorwas-

Fig. 74.



serstoff zu befreien, *g* lässt den Gang der Gasentwickelung beobachten, *h* nimmt durch seinen Natronkalk die Kohlensäure vollständig auf und verhindert durch sein Chlorcalcium ein etwaiges Verdampfen von Wasser aus demselben (der Natronkalk erwärmt sich etwas bei der Absorption der Kohlensäure), *k* dient dem zu wägenden Rohre *h* zum Schutz gegen etwa von aussen eindringenden Wasserdampf etc. Die Korke von *g*, *h* und *k* sind mit Siegellack überzogen. Der ganze Absorptionsapparat ist, wie man sieht, der von Mulder*) angegebene, welcher sich hier, da die entweichende Kohlensäure mit viel Luft gemischt ist, und die Entwickelung zuweilen etwas rasch verläuft, ganz besonders empfiehlt.

Nachdem die Substanz abgewogen und in *a* gebracht, auch etwas Wasser zugefügt worden ist, wägt man *h* und *g* zusammen, verbindet die Theile des Apparates (*a* kommt auf ein auf einem Dreifuss liegendes Drahtnetz zu stehen, *e* wird durch einen Halter befestigt, die U-förmigen Röhren werden in geeigneter Art aufgehängt), vereinigt *b* mit *d* und bringt in *d* einige Tropfen Quecksilber, so dass durch dasselbe die Röhre bei *i* eben geschlossen ist. Man giesst jetzt in *d* gewöhnliche, mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure und veranlasst durch gelindes Saugen mittelst eines Kautschukschlauches bei *l* das Einfliessen einer kleinen Menge Säure in den Kolben *b*. Sofort beginnt die Kohlensäureentwickelung, deren Stärke sich an den rascher oder langsamer die Schwefelsäure in *g* durch-

*) Zeitschrift für analytische Chemie 1. 2.

dringenden Blasen erkennen lässt, und die nöthigenfalls durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Wenn die Entwickelung anfängt nachzulassen, veranlasst man auf gleiche Weise weiteres Einfliessen von Säure. Sobald das kohlensaure Salz vollständig zersetzt ist, füllt man *d* mehrmals mit heissem Wasser und bewirkt dessen Einfliessen in *a*. Es geschieht dies, um die kleine Menge Salzsäure, welche sich in *c* befindet und welche möglichenfalls etwas Kohlensäure aufgenommen haben könnte, nach *a* zu spülen. Nunmehr nimmt man *d* weg, verbindet dafür die Röhre *e* mit *b*, erhitzt den Inhalt von *a* zum gelinden Sieden, setzt dies fort, bis die vordere Kugel an *f* heiss geworden, und saugt bei *l* das sechsfache Volumen von Luft, welches *a* fasst, durch den Apparat. Es geschieht dies am bequemsten und gleichförmigsten mit Hülfe eines Aspirators, den man sich aus jeder Flasche mittelst eines Hebers leicht darstellen kann. Unmittelbar darauf trennt man *a* von *f*, lässt *h* vollständig erkalten, trennt dann die U-förmigen Röhren und wägt *h* sammt *g*. Die Gewichtszunahme derselben ist der genaue Ausdruck der im kohlensauren Salze enthaltenen Kohlensäure. — Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig. Die Basen hat man ohne irgend eine Verunreinigung und vollständig in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung.

Das Röhrchen *g* wird nach dem Gebrauch an beiden Enden verschlossen und behält seine Brauchbarkeit lange. Auch die Röhre *h* kann ohne neue Füllung wiederholt gebraucht werden. Bei der zweiten Verwendung verbindet man sie der Vorsicht halber mit einer besonders gewogenen gleichbeschaffenen Röhre. Selten nimmt diese an Gewicht zu, und man kann dann die erste Röhre ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite, gebraucht zunächst die zweite Röhre allein u. s. w.

f. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung durch Austreiben, Absorption und maassanalytische Bestimmung der Kohlensäure).*

Entwickelt man die Kohlensäure in dem in e. genannten Entbindungsapparate, welchen ich für den zweckmässigsten halte, oder in einem ähnlichen, so kann man die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure natürlich auch nach den Methoden ermitteln, welche wir oben als zur Bestimmung freier Kohlensäure dienlich kennen gelernt haben, d. h. man kann sie in einer kohlensäurefreien Mischung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon auffangen, so verfahren, wie es §. 139. I. b. *α.* angegeben ist, und die Analyse nach §. 139. b. *α.* bb. vollenden. Aber diese Methode ist weit umständlicher und zeitraubender als die zuvor (in §. 139. II. e.) angegebene und liefert nur bei Vermeidung aller der Fehlerquellen, auf welche ich oben aufmerksam gemacht habe, brauchbare Resultate.

Dagegen ist es, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlensäure, zuweilen vortheilhaft, dieselbe von einem bestimmten Volumen titrirten Kalkwassers oder Barytwassers absorbiren zu lassen und die Analyse nach dem Pettenkofer'schen Principe (§. 139. I. b. γ.) zu beendigen. Da diese Methode bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft Anwendung findet, so verweise ich hier auf diesen Abschnitt.

g. *Bestimmung der Kohlensäure durch volumetrische Messung* (nach C. Scheibler).

Dieses Verfahren ist bei allen Salzen anwendbar, welche durch Salzsäure ohne Erwärmen zersetzt werden. Es zeichnet sich durch rasche und bequeme Ausführung und sehr befriedigende Resultate aus, erfordert aber einen eigens construirten Apparat. — Es findet namentlich zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle vielfache Anwendung und soll daher bei Besprechung ihrer Analyse im speciellen Theile angegeben werden.

§. 140.

2. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die directe Bestimmung der Kieselsäure geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche Modification überführt und diese, nach Entfernung aller fremden Stoffe, glüht und wägt.

Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass die gewogene Kieselsäure stets auf ihre Reinheit geprüft werden muss, wenn man sich gegen Irrthümer sicher stellen will. Die Methoden, nach welchen die Prüfung am besten vorgenommen wird, sollen an den betreffenden Stellen dieses Paragraphen mitgetheilt werden.

Hätte man freie Kieselsäure als Hydrat in einer von anderweitigen fixen Körpern freien wässerigen oder sauren Lösung, so würde man diese nur in einer Platinschale zu verdampfen und den Rückstand nach dem Glühen zu wägen haben.

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In allen Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen zerlegt werden.*

Hierhin gehören sowohl die in Wasser löslichen Silicate, als auch viele in Wasser unlösliche, z. B. fast alle Zeolithe.

Man übergiesst die höchst fein gepulverte Verbindung, nachdem man sie bei 100° C. (nicht bei höherer Temperatur) getrocknet hat, in einer Schale von Platin oder echtem Porzellan (bei Silicaten, bei deren Auflö-

sung sich Chlor entwickeln könnte, ist Platin zu vermeiden) mit wenig Wasser und rührt das Pulver damit zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure zu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit dem rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die hierher gehörigen Silicate verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen die meisten zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren, bis alle Klümpchen zertheilt und auch innen völlig trocken geworden sind, und bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Das Trocknen geschieht am sichersten bloss im Wasserbade. Es ist zuweilen zweckmässig, die trockne Masse mit Wasser zu befeuchten und wiederum abzudampfen. Will man — um das Trockenwerden zu beschleunigen — etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man einfach herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisenschale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen direct über der Lampe ist nicht anzurathen, weil an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen zu Verbindungen sich vereinigt, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse gleichförmig mit Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt eine halbe Stunde stehen, erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, rührt um, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit heissem Wasser an, decantirt nochmals, wiederholt dies ein drittes Mal und bringt nun auch den Niederschlag aufs Filter, wäscht denselben mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet ihn gut und glüht, zuletzt möglichst stark, nach §. 52 oder 53. — Eigenschaften des Rückstandes §. 93. 9. — Die Resultate sind genau. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach den oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein nicht unbeträchtlicher Theil der Kieselsäure in die Auflösung übergeht, während bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens nur Spuren aufgelöst werden, welche jedoch

bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern von den aus der Lösung gefällten Basen zu scheiden sind. Es geschieht dies leicht, indem man sie nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure oder Schwefelsäure durch längeres Digeriren in der Hitze löst, wobei die Kieselsäurespuren zurückbleiben. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der bei raschem Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockeren Kieselerde wegführt.

Die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit (welche namentlich dann ganz unerlässlich ist, wenn sich die Kieselsäure nicht gallertartig, sondern pulverig ausgeschieden hat) geschieht zweckmässig so, dass man in einer Silber- oder Platinschale, wohl auch in einer echten Porzellanschale, eine mässig concentrirte Lösung von reinem kohlensauren Natron zum Kochen enhitzt und eine Probe der Kieselsäure einträgt. War sie rein, so löst sie sich ganz klar. Bleibt ein Rückstand, so wägt man den Rest der Kieselsäure und behandelt sie zur Bestimmung der Beimischungen nach b. Man vergesse nicht, den Theil aufs Ganze zu berechnen.

Hat man reine Fluorwasserstoffsäure vorräthig, so lässt sich die Kieselsäure sehr leicht auch in der Art auf ihre Reinheit prüfen, dass man sie in einer Platinschale damit und mit etwas Schwefelsäure übergiesst; beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig (als Fluorkiesel). Bleibt ein Rückstand, so befeuchtet man denselben nochmals mit Flusssäure, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdunstet und glüht; es bleiben alsdann in der Schale die schwefelsauren Salze der der Kieselsäure beigemengt gewesenen Basen, sowie etwa vorhandene Titansäure (Berzelius).

b. *In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen nicht zerlegt werden.*

α. Aufschliessung mit kohlensauren Alkalien. Man mengt die aufzuschliessende, höchst fein zerriebene und gebeutelte (§. 25) Substanz mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge wasserfreien und reinen kohlensauren Natrons oder kohlensauren Natronkalis mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlensauren Natrons ab und gibt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Grösse entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, über dem Gasgebläse, oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer erhitzt.

Man gibt hierbei anfangs längere Zeit eine nur mässige Hitze, so dass die Masse bloss zusammensintert. Es entweicht alsdann die Kohlensäure aus der porösen Masse leicht und ohne ein Spritzen zu verursachen.

Später gibt man eine stärkere und zuletzt eine recht starke Hitze, und beendigt das Schmelzen erst, wenn die schmelzende Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr zeigt.

Der Platintiegel, in welchem man die Aufschliessung vornimmt, darf nicht zu klein sein; gut ist es, wenn die Mischung ihn nur halb füllt. Je grösser er ist, um so weniger leicht erleidet man Verlust. Damit man während des Schmelzens den Gang gehörig beobachten kann, muss der Deckel leicht abgenommen werden können, weshalb die concaven nur aufliegenden Deckel den übergreifenden weit vorzuziehen sind. Beabsichtigt man über der Weingeist- oder einfachen Gaslampe aufzuschliessen, so ist das kohlensaure Natronkali dem kohlensauren Natron vorzuziehen, weil jenes weit leichter schmilzt. Der Platintiegel muss beim Glühen über der Lampe jedenfalls in ein Dreieck von Platin (Fig. 57 auf Seite 91) gehängt werden. Man beachte, dass die Oeffnung des Dreiecks so beschaffen sei, das der Tiegel bis stark zum Drittel darin steht, aber auch dann nicht hindurchfallen kann, wenn der Draht zum heftigen Glühen kommt. — Bei Anwendung einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder einer einfachen Gaslampe ist es zu empfehlen, gegen Ende, wenn die Hitze möglichst gesteigert werden soll, einen Schornstein so über den Tiegel zu stülpen, dass sein unterer Rand auf den Enden des das Platindreieck haltenden Eisendreiecks ruht. Die Höhe dieses Schornsteins betrage 12 bis 14 Cm., seine obere Oeffnung kann etwa 4 Cm. Durchmesser haben. Noch bessere Dienste leisten die kleinen Thonessen, welche O. L. Erdmann empfohlen hat (Fig. 16 auf S. 24 der qualit. Anal. elfte Aufl.). — Den noch glühenden Tiegel stellt man mittelst einer Tiegelzange auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte. Auf einer solchen kühlt er sich rasch ab, und es gelingt alsdann in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen.

Man bringt denselben (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser und setzt alsdann nach und nach Salzsäure, oder unter besonderen Umständen Salpetersäure, zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grossen Uhrglase oder auch einem aussen ganz reinen Porzellanschälchen, bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt ins Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeitlang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, im anderen Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Chlornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar, oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzufühlendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug gepulvert war. Man kann in dem Falle das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali schmelzen; einfacher ist es aber in der Regel, die ganze Aufschliessung mit feiner gepulvertem Mineralpulver noch einmal zu machen.

Die erhaltene salzsaure oder salpetersaure Lösung giesst man sammt dem gewöhnlich darin schwimmenden Kieselsäureniederschlag in eine Porzellan- besser Platinschale und behandelt sie nach §. 140. II. a. — Um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, spült man das Becherglas nur einmal oder auch gar nicht nach, trocknet den darin bleibenden Rest im Glase aus und behandelt den so erzielten kleinen Rückstand eben so wie den grossen in der Abdampfschale erhaltenen. — Diese Methode durch Säuren unzersetzbare Silicate aufzuschliessen ist die gewöhnlichste, sie kann jedoch, wie leicht zu ersehen, nicht dazu dienen, Alkalien in Silicaten zu bestimmen.

β. Aufschliessung mit Fluorwasserstoffsäure.

aa. *Mit wässeriger Säure.* Man übergiesst das fein gepulverte Silicat mit einer ziemlich concentrirten, etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, indem man die Säure nur allmählich zusetzt und mit einem dicken Platindraht umrührt. Die dünnbreiige Masse digerirt man auf einem gelinde erhitzten Wasserbade einige Zeit und setzt dann tropfenweise reines, mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Schwefelsäurehydrat zu. Die Menge desselben sei mehr als hinlänglich, um alle Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man verdampft jetzt im Wasserbade zur Trockne, wobei sich fortwährend Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas verflüchtigt; zuletzt erhitzt man stärker, etwas hoch über der Lampe, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure fast vollständig entwichen ist. — Die erkaltete Masse befeuchtet man stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, fügt Wasser zu und erwärmt gelinde. Ist die Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen. Bleibt ein Rückstand, so erhitzt man einige Zeit im Wasserbade, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab, trocknet den Rückstand und behandelt ihn aufs Neue mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und zuletzt mit Salzsäure, wodurch vollständige Lösung erfolgt, sofern die Substanz fein genug gepulvert und frei von Baryt, Strontian (und Blei) war. — In der Lösung (beziehungsweise den vereinigten Lösungen), welche die Basen als schwefelsaure Salze und ausserdem freie Salzsäure enthält, bestimmt man die Basen nach

den Verfahrungsweisen, welche im fünften Abschnitte angegeben sind.

Diese Methode, welche zur Zersetzung der Silicate jedenfalls eine der vorzüglichsten ist, rührt von Berzelius her. Sie ist bisher weniger zugänglich gewesen, da man die Fluorwasserstoffsäure nur mit Hülfe eines kleinen Destillationsapparates von Platin, wenigstens mit Platinhelm, zu bereiten und nur in Platingefässen aufzubewahren wusste. — Diese Schwierigkeit kann jetzt als überwunden betrachten werden, vergl. §. 58. 2.

Die Fluorwasserstoffsäure kann auch in Verbindung mit Salzsäure angewandt werden; so löst sich 1 Grm. fein geschlämmter Feldspath mit 40 CC. Wasser, 7 CC. Salzsäure von 25 Proc. und $3^1/_2$ CC. Flusssäure versetzt und nahe bis zum Kochpunkte erhitzt, in drei Minuten vollständig. Man fügt alsdann 4 CC. Schwefelsäure zu, filtrirt den sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt ab und verdampft das Filtrat, bis keine Flusssäure mehr entweicht (Al. Mitscherlich*).

Bei der Ausführung der beschriebenen Methode muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört; auch darf die Behandlung des Silicates mit der Säure und das Abdampfen nur im Freien geschehen, indem sonst die Fenster wie überhaupt alle Glasgeräthe stark angegriffen werden.

Da bei der genannten Methode die Kieselsäure sich nur aus dem Verluste ergibt, so verbindet man gern diese Methode mit der in α. angeführten.

bb. *Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.* Statt der in Wasser gelösten Fluorwasserstoffsäure lässt sich auch die gasförmige zur Zersetzung der Silicate benutzen. Diese vielfach angewandte Methode rührt von Brunner**) her. — Man bringt 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates in möglichst dünner Schicht in ein ganz flaches Platinschälchen, befeuchtet das Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und stellt das Schälchen auf einen Dreifuss oder dergl. von Blei in eine Bleibüchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe haben kann, und in der man unmittelbar zuvor eine $^1/_2$ Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. (Man hüte sich vor den entweichenden Dämpfen. Das Vermischen des Flussspathpulvers mit der Schwefelsäure ist mit einem etwas langen Glas- oder besser Bleistabe auszuführen.) Sobald man das Schälchen mittelst einer Pincette oder Tiegelzange eingesetzt hat, bedeckt man die Büchse mit dem dazu gehörenden gut schliessenden Bleideckel, verstreicht die Fu-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108.
**) Pogg. Annal. 44. 134.

gen mit Gypsbrei und stellt das Ganze 6 bis 8 Tage an einen warmen Ort. — Will man den Process beschleunigen, so verstreicht man die Fugen nicht luftdicht und erhitzt den Apparat mittelst einer kleinen Gas- oder Weingeistlampe im Freien, es gelingt auf letztere Art in einigen Stunden, 1 bis 2 Gramm des Silicatpulvers zu zersetzen, vorausgesetzt, dass es in ganz dünner Schicht liegt oder von Zeit zu Zeit umgerührt wird, was mit Vorsicht geschehen muss.

Ist die Aufschliessung gut gelungen, so besteht der Rückstand in der Platinschale aus Kieselfluormetallen und schwefelsauren Salzen. Man stellt jetzt die flache Schale in eine grössere Platinschale, fügt tropfenweise reine Schwefelsäure zu, und zwar etwas mehr als zur Ueberführung der Basen in schwefelsaure Salze erforderlich ist, verdunstet im Luftbade, verdampft zuletzt das überschüssige Schwefelsäurehydrat direct über der Lampe fast aber nicht völlig und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, wie es in aa. vorgeschrieben ist. Nur wenn vollständige Lösung erfolgt, darf die Zersetzung als gelungen betrachtet werden.

γ. Aufschliessung mit Barythydrat oder mit kohlensaurem Baryt.

Um Silicate mit kohlensaurem Baryt aufzuschliessen, bedarf es einer sehr hohen, nur mit einem Sefström'schen Ofen, einem guten Gasgebläse, einer Deville'schen Terpentinöllampe etc. zu erreichenden Temperatur; denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, schmilzt der kohlensaure Baryt nicht, und nur im schmelzenden Zustande bewirkt er vollständige Aufschliessung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollständig zersetzt werden. Auf 1 Theil des Minerals nimmt man 4 bis 6 Theile kohlensauren Baryt. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, der — wenn man sich des Sefström'schen Ofens bedient — in einen anderen, mit Magnesia gefüllten von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man mindestens eine Viertelstunde im Feuer.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine bequemere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmässig mit einer Lage von kohlensaurem Baryt. Das Aufschliessen kann über der gewöhnlichen Gas- oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ausgeführt werden. Am besten geschieht es in Silbertiegeln, Platintiegel werden ein wenig angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss, oder sie sintert wenigstens völlig zusammen.

Gleichgültig ob man mit kohlensaurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aussenseite des Tiegels, übergiesst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Theilen Wasser, setzt Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt wie in b. α. angegeben worden ist. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgibt, die weitere Auflösung hemmt. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung bestimmt man die Basen nach den im Abschnitt V. zu besprechenden Methoden. — Die gewonnene Kieselsäure ist nach der in a. angegebenen Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, ehe man die Zersetzung als gelungen betrachten darf. — Diese Methoden, welche früher häufig angewendet wurden, um die Alkalien in Silicaten zu bestimmen, sind dadurch mehr verdrängt worden, dass die Aufschliessung mittelst Fluorwasserstoffes durch die in β. bb. beschriebene Methode Jedermann zugänglich geworden ist.

In neuerer Zeit hat Deville darauf aufmerksam gemacht, dass das Verhältniss des kohlensauren Baryts, welches gewöhnlich zum Aufschliessen angewendet wird (4 bis 6 Theile), viel grösser als nöthig sei. Nach ihm schmilzt 1 Theil Orthoklas schon mit 0,8 Theilen kohlensauren Baryts bei mässiger Glühhitze zu einer glasigen, durchsichtigen und durch Säuren zersetzbaren Masse. Bei Anwendung grösserer Mengen von kohlensaurem Baryt verflüchtige sich, durch entstandenen kaustischen Baryt ausgetrieben, Kali in merklicher Menge. — Smith*) empfiehlt 1 Theil Silicat mit 3 bis 4 Theilen kohlensaurem Baryt und 2 Theilen Chlorbaryum zu schmelzen.

δ. Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

Um auch diese in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden nicht unerwähnt zu lassen, bemerke ich, dass Deville (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 0,3 bis 0,8 Theilen kohlensaurem Kalk zusammenzuschmelzen empfiehlt (was jedoch nach meinen Erfahrungen bei vielen Silicaten nicht gelingt), sowie dass L. Smith (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 5 bis 6 Theilen kohlensaurem Kalk und 0,5 bis 0,75 Salmiak 30 bis 50 Minuten bei Hellrothglühhitze zusammenzuschmelzen räth. Nach Letzterem gehen — wenn keine Borsäure vorhanden — die Alkalien vollständig in die wässerige Lösung über, wenn man die geschmolzene Masse 2 bis 3 Stunden mit Wasser, unter Erneuerung des verdampfenden, kocht, den Rückstand nochmals mit seinem halben Gewicht Salmiak schmelzt und wieder auskocht. — Bestätigt von J. Tipp**).

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246.

**) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. IV, 68.

ε. Aufschliessung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geschlossenen Röhren (bei höherem Drucke), nach Al. Mitscherlich*).

Viele Silicate (auch Aluminate), welche bei Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht oder kaum angegriffen werden, erfahren vollständige Zerlegung, wenn man sie mit Salzsäure von 25 Proc. H Cl oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Stunden lang auf 200 bis 210° C. erhitzt. Man bringt zu dem Behufe etwa 1 Grm. der höchst fein geschlämmten oder gebeutelten Substanz in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der anderen bereits etwas ausgezogenes starkes Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, giesst die Säure ein, schmelzt das Rohr sorgfältig zu und erhitzt es, eingeschoben in das Schmiedeeisenrohr eines Metallbades**), in angegebener Weise. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig, spült deren Inhalt in eine Platin- oder Porzellanschale und verfährt nach §. 140. II. a. — Diese Methode hat allen anderen gegenüber den Vorzug, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und somit genau bestimmt werden kann.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 141.

1. Chlorwasserstoffsäure.

1. Bestimmung.

Die Chlorwasserstoffsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege mit grosser Genauigkeit bestimmt werden***).

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man versetzt die Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung, welcher man etwas Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Erwär-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108 u. 83. 455.

**) Ein solches ist abgebildet und beschrieben im Journ. für prakt. Chem. 83, 489, auch in der Zeitschrift für Analytische Chemie 1. 55.

***) Ueber die acidimetrische Bestimmung freier Salzsäure vergleiche §. 215.

men und Schütteln vereinigten Niederschlag durch Decantation aus, trocknet und glüht das Chlorsilber. Die Einzelnheiten des Verfahrens siehe §. 115. 1 a. α. — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erhitzen, ehe man überschüssige Silberlösung zugesetzt hat. — Sodald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln sogleich vollständig ab, und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure. — Bei kleineren Mengen von Chlorsilber sammelt man häufig den Niederschlag auf einem Filter, siehe §. 115. 1. a. β. — Auch lassen sich beide Methoden in der Art vereinigen, dass man zwar die Hauptmenge des Niederschlages durch Decantiren auswäscht, im Porzellantiegel trocknet und glüht, die abgegossene Flüssigkeit aber durch ein Filter giesst, um so sicher zu sein, kein Theilchen des Chlorsilbers zu verlieren. — Das Filter verbrennt man, nach dem Trocknen, auf dem umgekehrten Deckel des Porzellantiegels, behandelt die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft, glüht gelinde, legt den Deckel auf den Tiegel, in welchen das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen gebracht wurde, erhitzt nochmals gelinde, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt.

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

α. *Durch Silberlösung.* Wie man mit Hülfe titrirter Chlornatriumlösung den Gehalt einer Flüssigkeit an Silber ermitteln kann, indem man von derselben so lange zusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt (§. 115. 5.), so kann man auch umgekehrt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt Chlorwasserstoffsäure, beziehungsweise an Metalle gebundenes Chlor, bestimmen. Pelouze hat diese Methode zur Feststellung mehrerer Aequivalentzahlen benutzt. — Levol*) schlug zuerst eine Modification des Verfahrens vor, welche den Punkt der Ausfällung leichter erkennen lässt. Er setzte nämlich zu der neutralen Flüssigkeit $^1/_{10}$ Vol. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz weiterer Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Fr. Mohr ersetzte später das phosphorsaure Natron mit bestem Erfolge durch chromsaures Kali.

Um diese bequeme und dabei genaue Methode ausführen zu können, bedarf man einer von Säureüberschuss völlig freien Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von bekanntem Wirkungswerthe; am bequemsten ist eine solche, von der 1 Liter $^1/_{10}$ Aeq. Chlorwasserstoff, Chlornatrium etc. entspricht.

Ich rathe die Lösung in folgender Weise anzufertigen, in Betreff ihres Wirkungswerthes zu stellen und anzuwenden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 384.

Man löse 18,75 bis 18,80 Grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 1100 CC. reinem destillirten Wasser, filtrire die Lösung, wenn nöthig, und mische sie durch Schütteln gleichmässig.

Man wäge vier Mal hinter einander Portionen von 0,10 bis 0,18 Grm. reinen Kochsalzes genau ab. Dasselbe wird mässig geglüht, nicht geschmolzen, noch warm zerrieben und in ein trocknes, wohl zu verschliessendes Röhrchen gebracht. Das Abwägen geschieht in der Art, dass man zuerst das gefüllte Röhrchen wägt, eine passend scheinende Menge in ein trocknes Becherglas schüttet, wieder wägt, eine zweite Portion in ein anderes Becherglas bringt, wieder wägt etc. — Jede Portion löse man in etwa 20 bis 30 CC. Wasser und füge etwa 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsauren Kali zu.

Man fülle jetzt eine Quetschhahnbürette (am besten eine solche mit Erdmann'schem Schwimmer) mit der nach Angabe bereiteten, annähernd richtigen, aber noch etwas zu concentrirten Silberlösung bis zum Nullpunkt und lasse sie langsam und unter gutem Umrühren in die in einem der Bechergläser enthaltene rein hellgelbe Lösung tröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt da, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber, da sich das dort entstandene chromsaure Silberoxyd mit dem Chlormetall sogleich wieder umsetzt, beim Umrühren verschwindet. Endlich aber ist die schwache Röthung bleibend. Jetzt ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd entstanden. Man liest den Stand in der Bürette ab und berechnet, wieviel Silberlösung man zu einem $^1/_{10}$ Aeq., d. i. zu 5,846 Chlornatrium, gebraucht haben würde. Hätte man z. B. zu 0,110 Chlornatrium gebraucht 18,7 CC. Silberlösung, so würde also die Rechnung

$$0{,}110 : 18{,}7 = 5{,}846 : x$$

als x ergeben 993,8 CC.

Man stellt jetzt, ohne die Flüssigkeit von der ersten Probe wegzugiessen, in gleicher Art einen zweiten und dann einen dritten Versuch an und hat natürlich dabei stets zu berücksichtigen, dass man dieselbe röthliche Nüance als Ende der Reaction gelten lässt. Die Resultate berechnet man in gleicher Weise. Wir nehmen den Fall, die beiden anderen Versuche hätten für 5,846 NaCl ergeben 995,0 und 993,0, so nimmt man von den drei Zahlen das Mittel, also 993,9, und weiss jetzt, dass man diese Zahl der CC. Silberlösung nur mit 6,1 CC. Wasser zu 1000 CC. zu ergänzen braucht, um die Lösung so zu stellen, dass 1000 CC. $^1/_{10}$ Aeq. Kochsalz entsprechen. Braucht man aber zu 993,9 CC. Silberlösung 6,1 CC. Wasser, so muss man, um den gleichen Verdünnungsgrad zu erzielen, zu 1000 CC. von jener 6,14 CC. Wasser setzen. — Man fülle daher mit der Silberlösung einen trocknen oder mit einem kleinen Theilchen der Silberlösung ausgespülten Literkolben genau bis zu der auf Einguss berechneten Marke, füge 6,14 CC. Wasser hinzu und mische nach Aufsetzung eines Kautschukstopfens.

Die Lösung muss jetzt der Natur der Sache nach richtig sein; es ge-

währt aber Beruhigung, sich hiervon durch einen besonderen Versuch zu überzeugen. Man spüle zu dem Ende die entleerte Bürette zunächst mit der richtigen Silberlösung aus, fülle sie damit und lasse letztere auf die noch abgewogene vierte Kochsalzmenge wirken. Die verbrauchten CC. Silberlösung müssen jetzt, multiplicirt mit 0,005846, das abgewogene Kochsalz genau angeben.

Ist man so im Besitze richtig gestellter Silberlösung und geübt, den Uebergangspunkt aus gelb in die rothe Nüance genau zu treffen, so ist man in der Lage, Chlorwasserstoffsäure oder Chlor in Form von in Wasser löslichen Chlormetallen genau zu bestimmen. Man hat dabei nur zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht im geringsten sauer sein darf, denn freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd, sondern dass sie neutral sein muss. Man macht daher die Lösung der abgewogenen Probe erforderlichen Falles durch Zusatz von Salpetersäure oder von kohlensaurem Natron neutral (eher ins Alkalische als ins Saure spielend), fügt etwa 3 Tropfen der Lösung von neutralem chromsauren Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die röthliche Färbung eben eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter lässt die gesuchte Chlorwasserstoffsäure oder das gesuchte Chlor des Chlormetalles finden, denn 1000 CC. der Silberlösung entsprechen 3,646 H Cl, — 3,546 Chlor, — 5,846 Na Cl etc., d. i. immer den Zehnteläquivalenten der gesuchten Körper.

Fürchtet man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt zu haben, d. h. ist die Rothfärbung zu stark, so kann man von einer Kochsalzlösung welche 5,846 im Liter enthält, welche also der Silberlösung gleichwerthig ist, 1 CC. zusetzen und dann mit dem Zufügen der Silberlösung neuerdings und recht vorsichtig bis zum Ende vorgehen. Man hat alsdann von der verbrauchten Silberlösung natürlich 1 CC. abzuziehen.

Die Resultate sind in hohem Grade befriedigend. Man beachte, dass sie um so genauer werden müssen, je mehr man darauf achtet, die Flüssigkeiten bei Titrestellung und Versuch einander ziemlich gleich zu machen nach Volumen und Gehalt; denn sind ihre Mengen wesentlich verschieden, so sind natürlich die kleinen Quantitäten von salpetersaurem Silberoxyd nicht ganz gleich, welche zur Hervorbringung der röthlichen Nüance erfordert werden, und sind die Gehalte an Chlormetallen sehr abweichend, so steht die kleine Menge Silberlösung, welche die Färbung hervorruft, zu der grossen, welche das Chlormetall ausfällt, im einen Falle nicht ganz in demselben Verhältnisse wie im andern. Da aber jene Menge an und für sich höchst gering ist und nur zwischen 0,05 und 0,10 CC. schwankt, so ist die hierdurch bedingte Ungenauigkeit selbst bei wesentlich verschiedenem Chlorgehalt der Flüssigkeiten bei Titrestellung und Gebrauch nur sehr unbedeutend. — Bliebe sich die zur Färbung erforderliche Menge Silberlösung ganz gleich, so würde man, um die besprochene kleine Ungenauigkeit ganz zu vermeiden, bei Titrestellung wie Versuch die betreffende Menge einfach abzuziehen haben; da dies aber nicht der Fall ist, sondern viel Chlorsilber etwas mehr chromsaures Silberoxyd zur sichtbaren

Färbung erfordert, als wenig Chlorsilber, so wird durch diese Art des Operirens die Genauigkeit des Resultates nicht gesteigert.

β. Durch Silberlösung und Jodstärke, nach Pisani*). Man setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalles Silberlösung von bekanntem Gehalte, bis letztere ein wenig vorwaltet, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit Jodstärkelösung (siehe S. 256), findet aus der Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und berechnet hieraus die des Chlors. Resultate gut.

δ. Durch Quecksilberoxydlösung, nach Liebig**) (hauptsächlich zur Bestimmung des Chlors der im Harn enthaltenen Chormetalle empfohlen).

aa. Princip: Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Quecksilberchloridlösung. — Mischt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Chloralkalimetall, so bildet sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Alkali. — Versetzt man daher eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und tröpfelt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an den Berührungspunkten eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich verschwindet, so lange das salpetersaure Quecksilberoxyd sich noch mit dem Chlornatrium in obiger Weise umsetzt; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man daher Maass und Gehalt der Quecksilberlösung, welche bis zur Erreichung dieses Punktes zugesetzt werden muss, so kennt man auch den Chlorgehalt der Lösung; denn 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 1 Aeq. Chlor.

bb. Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung. Da dieselbe ganz frei sein muss von anderen Metallen, so löst man zweckmässig aus krystallisirtem Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd in Salpetersäure. Man nehme 10,8 Grm. des getrockneten Oxyds, verdampfe die Lösung zur Syrupconsistenz und verdünne sie sodann mit Wasser auf 550 CC. — Auch aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul lässt sich die Lösung bereiten. Man löst es in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, fügt starke Salpetersäure hinzu, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdampft zur Syrupconsistenz und verdünnt mit soviel Wasser, dass man eine Lösung von einer einigermaassen richtigen Concentration erhält.

*) Annal. d. mines, X. 83. — Jahresber. von Liebig und Kopp für 1856. 751.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85. 297.

cc. Diese Lösung titrirt man jetzt mit Hülfe einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche Liebig in der Art bereitet, dass er 20 CC. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von reinem Steinsalz oder chemisch reinem Chlornatrium mit 298,4 CC. Wasser mischt. Jeder CC. der so erhaltenen Lösung enthält 20 Milligr. Kochsalz.

Von dieser Kochsalzlösung misst man 10 CC. ab, bringt dieselben in ein kleines Becherglas und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthält.

Man tröpfelt nun unter Umschütteln von der zu titrirenden Quecksilberlösung aus der Ausguss- oder Quetschhahnbürette so lange zu, bis eben ein deutlicher, auch beim Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht *).

dd. Hat man so festgestellt, wieviel CC. der Quecksilberlösung 10 CC. Kochsalzlösung = 0,2 Grm. Chlornatrium entsprechen, so ist sie zur Anwendung direct geeignet, wenn man eine kleine Rechnung nicht scheut. Will man diese umgehen, so verdünnt man die Quecksilberlösung in der Art, dass jeder Cubikcentimeter einer ganzen Zahl von Milligrammen Kochsalz oder Chlor entspricht. Liebig verdünnt sie so, dass 1 CC. 0,010 Chlornatrium entspricht.

ee. Soll die genannte Probeflüssigkeit zur Prüfung von Lösungen angewendet werden, welche viel fremde Salze oder Harnstoff im Ueberschuss enthalten, so versetzt man die abgemessenen 10 CC. Chlornatriumlösung nicht nur mit 3 CC. Harnstofflösung, sondern auch mit 5 CC. kalt gesättigter Glaubersalzlösung **), ehe man die Quecksilberlösung zutröpfelt. Resultate genau.

Hat man Kochsalzlösung vorräthig, welche $^1/_{10}$ Aeq. = 5,846 Grm. im Liter enthält, so kann man natürlicher Weise den Gehalt der Quecksilberlösung auch auf diese feststellen.

Von den angeführten maassanalytischen Bestimmungsweisen des Chlors verdient die erste in allen gewöhnlichen Fällen den Vorzug, bei Harnanalysen ist sie jedoch nicht anwendbar, weil mit dem Chlorsilber

*) Ein blosses Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her und wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dass sich die Trübung bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung nicht vermehrt.

**) Der Grund dieses Zusatzes ist der, dass der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoff in reinem Wasser leichter löslich ist, als in salzhaltigem, und dass man daher das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten beim Titriren und bei der Anwendung möglichst gleich machen muss, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Verbindungen des Silberoxyds mit Farbstoffen etc. niedergeschlagen werden (C. Neubauer). Die unter b. β. mitgetheilte Methode von Pisani ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Chlormengen vorgeschlagen und geeignet, aber dann nicht anwendbar, wenn — wie bei Salpeteruntersuchungen — grosse Mengen salpetersaurer Alkalien zugegen sind (S. 252).

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. *In löslichen Chlormetallen.*

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrat trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

Dieses Verfahren erleidet beim Zinnchlorid und Quecksilkerchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons und beim grünen Chromchlorid Ausnahmen.

α. Aus Zinnchloridlösung würde salpetersaures Silberoxyd neben Chlorsilber Zinnoxyd-Silberoxyd niederschlagen. Man versetzt daher eine solche zur Ausfällung des Zinns mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon, lässt absitzen, decantirt, filtrirt (vergl. §. 126. 1. b.) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. Löwenthal, von welchem diese Methode herrührt, hat ihre Genauigkeit bewiesen *).

β. Aus Quecksilberchloridlösung schlägt sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Man fällt daher zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, der in gehörigem Ueberschuss anzuwenden ist, und bestimmt das Chlor im Filtrate nach §. 169.

γ. Auf die in β. angegebene Art zerlegt man auch die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes beim Verdünnen mit Wasser muss durch Zusatz von Weinsäure vermieden werden. Das Schwefelantimon ist der Sicherheit halber auf Chlorgehalt zu prüfen.

δ. Aus der Lösung des grünen Chromchlorids wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (Péligot). Man schlägt daher zuerst das Chrom durch Ammon nieder, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor nach I. a.

b. *In unlöslichen Chlormetallen.*

α. In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β. In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei zerlegt man durch Digestion mit doppelt kohlensauren Alkalien und Wasser. Verfahren genau wie bei der Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds (§. 132. II. b. β.).

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 371.

bb. Chlorsilber glüht man in einem Porzellantiegel mit 3 Thln. kohlensauren Natron-Kalis bis zum Zusammensintern. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach I. a. zu verfahren ist.

Auch durch Digestion mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure kann man Chlorsilber leicht zerlegen. Das ausgeschiedene metallische Silber lässt sich als solches wägen (man prüfe später, ob es sich klar in Salpetersäure löst), in der entstandenen Chlorzinklösung bestimmt man das Chlor nach I. a.

cc. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Natron- oder Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man das Chlor nach I. a. Das Oxydul löst man in Salpetersäure oder Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach §. 117 oder §. 118.

c. *Die löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe* können meist auch durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium zerlegt werden. Das Chlor bestimmt man alsdann im Filtrate nach §. 169. Man unterlasse nicht, die Schwefelmetalle auf Chlorgehalt zu prüfen.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verluste bestimmt werden, indem man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzulässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvollkommen, sowie bei Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande.

§. 142.

Die Bestimmung des Chlors im freien Zustande kann nach gewichtsanalytischen wie nach maassanalytischen Methoden ausgeführt werden. Die letzteren verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Von den zahlreichen maassanalytischen Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, führe ich hier nur die an, welche unzweifelhaft die genaueste und dabei auch die bequemste ist*).

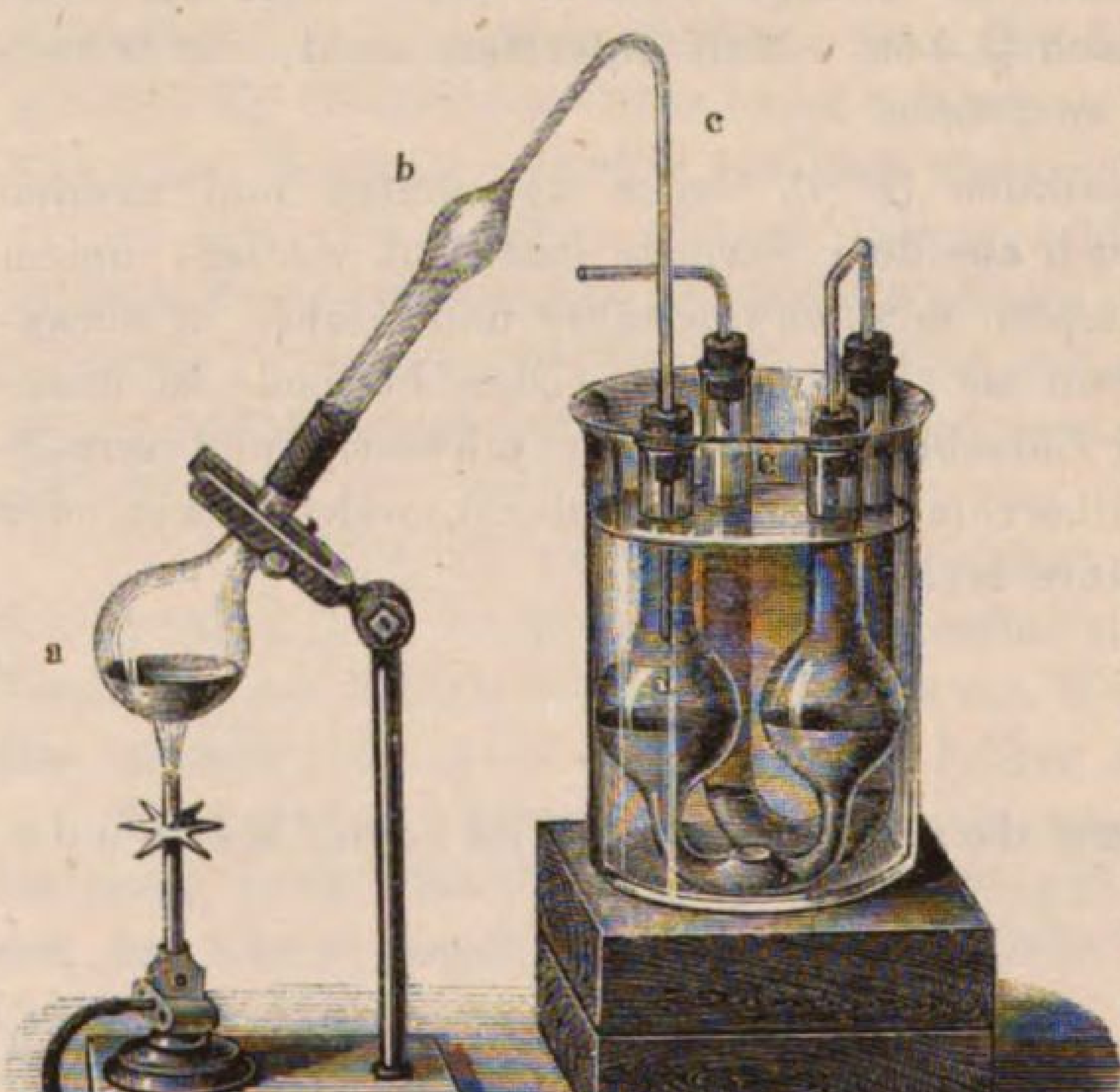
1. Maassanalytische Methode.

Mit Jodkalium (nach Bunsen). Man bringt das Chlor — gasförmig oder in Wasser gelöst — mit einer überschüssigen Lösung

*) Vergl. auch im speciellen Theile den Abschnitt über Chlorimetrie §. 224—228.

von Jodkalium in Wasser zusammen. Jedes Aequivalent Chlor setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dieses mittelst unterschwefligsauren Natrons oder nach einer andern von den in §. 146 beschriebenen Methoden, so kennt man somit auch die Menge des Chlors und zwar mit der grössten Genauigkeit. — Handelt es sich darum, das Chlor in Chlorwasser zu bestimmen, so misst man dies am besten mit einer Saugpipette ab. Man verbindet deren oberes Ende zu dem Behufe mit einem Rohre, welches zwischen Baumwolle gelagertes feuchtes Kalkhydrat enthält, auf dass man beim Saugen nicht belästigt wird. Nachdem die Pipette richtig gefüllt ist, lässt man ihren Inhalt unter Umrühren in überschüssige Jodkaliumlösung (1 Jodkalium auf 10 Wasser) fliessen. Ob die Jodkaliumlösung genügend vorwaltet, erkennt man daran, dass die braune Flüssigkeit klar bleibt. — Entwickelt sich das Chlor gasförmig, so bedient man sich entweder des in §. 130. d. β. angegebenen Apparates, oder des folgenden, welcher sich namentlich auch dann gut eignet, wenn das Chlor nicht rein, sondern mit anderen Gasen gemengt ist.

Fig. 75.



a ist das Kölbchen, aus welchem man das Chlor durch Kochen der Substanz mit Salzsäure entwickelt; es ist mit der Röhre *b* durch einen schwefelfreien oder durch Auskochen mit verdünnter Kalilauge und gutes Auswaschen entschwefelten Kautschukschlauch verbunden. Die an die Kugel von *b* angelöthete dünnere Röhre *c* führt durch den entschwefelten Kautschukstopfen der U-förmigen Kugelröhre *d*, welche Jodkaliumlösung enthält und die der Sicherheit halber noch mit der gleichfalls Jodkaliumlösung enthaltenden U-förmigen Röhre *e* verbunden ist. — Beide Röhren stehen in einem mit Wasser gefüllten Becherglase. Der Apparat bietet die Annehmlichkeit, dass ein Zurücksteigen unmöglich ist, — dass die Jodkaliumlösung kalt bleibt, und die Absorption eine ganz vollständige ist. — Nachdem durch längeres Kochen alles Chlor ausgetrieben, spült man *d* und *e* in ein Becherglas aus und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.).

2. Gewichtsanalytische Methode.

Man bringt die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure sein muss, z. B. 30 Grm. Chlorwasser, mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natron, z. B. 0,5 Grm., in einem Stöpselglase zusammen, verschliesst letzteres und stellt es kurze Zeit warm. Der Geruch des Chlors ist alsdann verschwunden. Man erhitzt jetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure zum Sieden, um das unzersetzte unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryt (§. 132). 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor (Wicke*).

Ist in einer Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall und freies Chlor enthalten, so lässt sich das gebundene Chlor neben dem freien in folgender Weise bestimmen: Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure, so dass letztere vorwaltet, säuert nach einiger Zeit mit Salpetersäure an und fällt die Gesammtmenge des Chlors als Chlorsilber. Bestimmt man jetzt in einer zweiten gewogenen Portion der Flüssigkeit die Menge des freien Chlors mittelst Jodkaliums, so ergibt die Differenz die Quantität des gebundenen **).

Nachdem wir gesehen haben, wie einfach und genau sich freies Chlor mit Hülfe der Bunsen'schen Methode bestimmen lässt, ergibt sich leicht, dass alle Oxyde und Superoxyde, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor liefern, in der Art analysirt werden können, dass man sie mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entwickelte Chlor bestimmt.

In Betreff der Ausführung vergleiche §. 142. 1.

§. 143.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Bromsilber. Hat man freie Bromwasserstoffsäure in einer von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen freien Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlorwasserstoff, §. 141. Eigenschaften des Bromsilbers §. 94. 2. — Resultate völlig genau.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 99.

**) Versetzt man Chlorwasser geradezu mit Silberlösung, so erhält man nur $^5/_6$ des Chlors als Chlorsilber: $6\,Cl + 6\,AgO = 5\,AgCl + AgO, ClO_5$ (H. Rose, Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. 91. 45). — Versetzt man Chlorwasser mit Ammon im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammon, welches letztere dann allmählich in Stickgas und Chlorammonium zerfällt; es bildet sich aber ausserdem auch etwas chlorsaures Ammon (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84. 386), Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 59.

Die folgenden Methoden dienen namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen; sie sind auch bei Anwesenheit von Chlormetallen anwendbar.

b. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. Reimann*). Die Methode beruht darauf, dass Chlor das Brom aus Brommetallen erst in Freiheit setzt und dann zu Chlorbrom bindet, so wie auf dem Umstande, dass Brom Chloroform gelb bis orange färbt, während Chlorbrom demselben nur eine weissgelbe Färbung mittheilt. — Man versetzt die ein alkalisches Brommetall in neutraler Lösung enthaltende Flüssigkeit in einem Stöpselglase mit einem haselnussgrossen Tropfen reinen Chloroforms und fügt alsdann Chlorwasser von bestimmtem Gehalte aus einer durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Lichteinwirkung geschützten Bürette zu. Beim Umschütteln wird das Chloroform gelb, bei weiterem Zusatz von Chlorwasser orange, darauf wieder gelb und endlich, in dem Augenblicke, wo auf 1 Aeq. Brom 2 Aeq. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss ($KBr + 2\,Cl = KCl + BrCl$). Die Erkennung der Endreaction erfordert grosse Uebung und Gewandtheit. Man erleichtert sich das Erkennen dadurch, dass man die Flasche auf weisses Papier stellt und die Farbe des Chloroforms mit der einer verdünnten Lösung von neutralem chromsauren Kali von der geforderten Färbung vergleicht. Die Concentration des Chlorwassers richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Broms. Man wähle sie so, dass man etwa 100 CC. im Ganzen verbraucht. Den Gehalt des Chlorwassers bestimmt man mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (§. 142. 1.). — Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen in Mutterlaugen, Kelp etc. — Die Resultate sind sehr annähernd, z. B. 0,0180 statt 0,0185, — 0,055 statt 0,059, — 0,0112 statt 0,0100 etc. — Enthalten die Flüssigkeiten organische Substanzen, so verdampfe man die mit Aetznatron alkalisch gemachte Flüssigkeit, glühe den erhaltenen Rückstand in einer Silberschale, lange aus, neutralisire genau mit Salzsäure und prüfe dann.

c. Mit Chlorwasser unter Erhitzen nach Figuier**). Die Grundlage dieses Verfahrens ist die, dass in einer Auflösung von Brommetall 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor in Freiheit gesetzt wird, sowie, dass Brom eine wässerige Lösung gelb färbt und beim Kochen leicht entweicht, so dass die erst gelbe Lösung wieder farblos wird.

Das Chlor wird in verdünnter wässeriger Lösung angewandt. Man titrirt sie unmittelbar vor der Anwendung, indem man sie auf eine mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt (oder einfacher mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron nach §. 142. 1.), und wendet sie alsdann auf die Mutterlauge an. Man erhitzt diese in einem Kolben bis fast zum Kochen, setzt dann das Chlorwasser aus der mit schwarzem Papier umhüllten Bürette

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 140.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 33. 303. — Journ. f. prakt. Chem. 54. 293. Zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und anzuwenden.

zu, erhitzt etwa 3 Minuten, wodurch die Flüssigkeit sich wieder entfärbt, lässt 2 Minuten abkühlen, tröpfelt wieder Chlorwasser zu und fährt so fort, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Chlorwasser nicht mehr färbt. — Dauern die Versuche mehrere Stunden, so titrirt man das Chlorwasser zuletzt nochmals und legt den mittleren Gehalt der Berechnung zu Grunde. — Alkalische Flüssigkeiten sind mit Salzsäure etwas anzusäuern. Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien dürfen nicht zugegen sein. Mutterlaugen, welche durch letztere gelb gefärbt sind, verdampft man am besten zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Abdampfen der Lösungen zur Trockne muss kohlensaures Natron zugesetzt werden, weil Chlor- und Brommagnesium dabei Chlor- und Bromwasserstoff entweichen lassen.

d. Colorimetrische Methode nach Heine*). Man macht das Brom durch Chlor frei, nimmt es in Aether auf, vergleicht die Lösung mit einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalt in Betreff ihrer Farbe und findet so die Brommenge. Fehling**) prüfte dies Verfahren und erhielt befriedigende Resultate. Man ersieht, dass man den Bromgehalt der Flüssigkeit einigermaassen kennen muss, ehe man es anwenden kann. Da die von Fehling geprüfte Soole in 60 Grm. höchstens 0,02 Grm. Brom enthalten konnte, so stellte er sich, indem er zu je 60 Grm. gesättigter Kochsalzlösung steigende Mengen von Bromkalium setzte, 10 Probelösungen dar von 0,002 Grm. bis 0,020 Grm. Bromgehalt. Zu den Probeflüssigkeiten ward ein gleiches Volumen Aether gesetzt, und dann Chlorwasser, bis die Farbe des Aethers nicht mehr dunkler wurde. (Da es von grösster Wichtigkeit ist, diesen Punkt genau zu treffen, indem zu wenig wie zu viel Chlor die Farbe heller erscheinen lässt, so stellte Fehling jede Probeflüssigkeit dreimal dar und wählte die dunkelste zum Vergleich.) — Von der zu untersuchenden Mutterlauge nimmt man jetzt ebenfalls 60 Grm. (am besten durch Abmessen zu bestimmen), setzt dieselbe Menge Aether zu, wie bei den Probeflüssigkeiten, und dann Chlorwasser. Jeder Versuch wird mehrmals wiederholt. Directes Sonnenlicht ist zu vermeiden, rasches Operiren erforderlich. — Nach meiner Ansicht wird bei dieser Methode der Aether sehr zweckmässig durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ersetzt werden.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor unter a. bis d.

*) Journ. f. prakt. Chem. 36. 184, zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und dienlich.

**) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

angeführte Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 141. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

§. 144.

Hat man Brom in wässeriger Lösung, oder entwickelt es sich gasförmig, so lässt man jene oder dieses auf überschüssige Jodkaliumlösung wirken. Jedes Aequivalent Brom setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches man am bequemsten mittelst unterschwefligsauren Natrons (§. 146. 3.) bestimmt. In Betreff der Art, in welcher man Brom am besten auf Jodkalium einwirken lässt, vergl. §. 142. 1. — Diese Methode ist einfach und genau und macht die Methode von Williams*), welche sich darauf gründet, dass 1 Aeq. Terpentinöl 1 Aeq. Brom aufnimmt und entfärbt, entbehrlich.

Die Bestimmung freien Broms neben Bromwasserstoff oder Brommetall geschieht in ganz derselben Weise, in welcher man Chlor neben Chlorwasserstoff bestimmt, vergl. §. 142 am Ende.

§. 145.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Jodsilber, gewichtsanalytisch. Hat man Jodwasserstoffsäure in einer von Chlor- und Bromwasserstoff freien Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 141). Eigenschaften des Jodsilbers §. 94. 3. Resultate völlig genau.

b. Als Palladiumjodür, gewichtsanalytisch. Diese zuerst von Lassaigne angegebene Methode kommt lediglich bei Scheidungen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwen-

*) Chem. Gaz. 1854, 432; auch Journ. f. prakt. Chem. 64. 440.

dung und hat für diesen Zweck hohen Werth. Man versetzt die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80° C., bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. Man kann das Trocknen sehr beschleunigen, wenn man nach dem Auswaschen das Wasser mit etwas Alkohol und diesen mit ein wenig Aether verdrängt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 94. 3. Die Methode gibt bei behutsamem Trocknen sehr befriedigende Resultate; trocknet man hingegen nahe bei 100° C., so riecht der Niederschlag nach Jod, und man erleidet ein geringen Verlust.

Statt das Palladiumjodür zu trocknen und als solches zu wägen, kann man dasselbe auch in einem Porzellan- oder Platintiegel (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen) glühen und aus dem rückbleibenden metallischen Palladium das Jod berechnen (H. Rose).

c. Mit Palladiumchlorür, maassanalytisch. Kersting*) hat auf die Fällbarkeit des in Jodiden enthaltenen Jods durch Palladiumchlorür eine maassanalytische Bestimmung des Jods gegründet. Dieselbe erfordert:

α. Reine Jodkaliumlösung von genau $^1/_{1000}$ Jodgehalt. Um sie zu bereiten, löst man 1,308 Grm. geglühtes Jodkalium mit Wasser zu 1 Liter auf.

β. Saure Palladiumchlorürlösung von $^1/_{2370}$ Palladiumgehalt. Man löst 1 Theil Palladium in Königswasser unter Erwärmen auf, verdampft bei 100° C. zur Trockne, fügt 50 Thle. concentrirte Salzsäure und 2000 Thle. Wasser zu und lässt klar absitzen. Die genauere Gehaltsbestimmung geschieht mittelst der Jodkaliumlösung auf die sogleich zu beschreibende Weise.

γ. Die zu prüfende Jodidlösung. — Man löst die Jodverbindung, wenn möglich, in Wasser, bestimmt auf die sogleich zu schildernde Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt danach die übrige Lösung bis zu einem ungefähren Jodgehalt von $^1/_{1000}$ und bestimmt sodann den Gehalt genau (siehe unten).

Ist die Jodverbindung in Wasser unlöslich oder in Folge fremder Beimengungen zur directen Auflösung nicht geeignet, so destillirt man sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals und setzt das Erhitzen fort, bis sich Schwefelsäurehydratdämpfe zu entwickeln beginnen. Man trägt Sorge, dass man anfangs zu 20 bis 100 CC. Flüssigkeit etwa 20 CC. (jodfreie) englische Schwefelsäure setzt. Enthält das Destillat freies Jod neben Jodwasserstoff, so setzt man

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 25.

1 bis 2 Tropfen dünnen Stärkekleister*) zu, dann soviel wässerige schweflige Säure, bis die Blaufärbung eben verschwindet. Enthält es schweflige Säure (wie dies z. B. bei der Destillation jodhaltigen Urins mit Schwefelsäure der Fall ist), so fügt man ebenfalls 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister, dann vorsichtig Chlorkalklösung zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1 oder 2 Tropfen schwaches schwefligsaures Wasser. — Enthält die Lösung eine sehr grosse Menge freier Säuren, so sättigt man diese zum Theil mit Natronlauge.

Ausführung.

Man bringt 10 CC. der Palladiumlösung in ein weisses Medicinglas von 100 bis 200 CC. Inhalt, verdünnt etwas mit Wasser, verkorkt leicht und stellt das Glas in einen Topf mit Wasser von 60 bis 100° C. — Nun giesst man aus der Bürette von der Jodkaliumlösung zu, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald klar abgesetzten Flüssigkeit giesst man etwas in zwei Proberöhrchen ab, so dass beide etwa 2 Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun in das eine noch etwas Jodkaliumlösung tröpfelt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob dieselbe noch Bräunung hervorbringt. Man bringt nun in das Medicinglas neuerdings Jodkaliumlösung, schüttet die Proben wieder hinzu, verfährt nach dem Schütteln und Klären wie zuvor und setzt dies fort, bis eine neue Menge Jodkalium keine Färbung mehr erzeugt. Zuletzt prüft man eine filtrirte Probe, und wenn diese weder von Palladium noch von Jodkalium merklich gebräunt wird, so ist der Versuch beendigt. — Man ersieht leicht, dass man, sofern einmal zuviel Jodkaliumlösung sollte zugegossen worden sein, wieder 1 CC. Palladiumlösung zusetzen muss.

Zur anfänglichen genauen Gehaltsbestimmung der Palladiumlösung verfährt man ganz auf dieselbe Weise. — Je 100 CC. der verbrauchten Jodkaliumlösung (enthaltend 0,100 Jod) entsprechen 0,0417 Grm. Palladium.

Nach Kersting's Versuchen sind auf diese Methode folgende Körper ohne nachtheiligen Einfluss: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, ferner die neutralen Kali-, Natron-, Ammonsalze dieser Säuren, ebenso Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Stärkekleister, Citronenöl. Auch Bromnatrium bei Gegenwart freier Essigsäure. — Störend wirken Bromnatrium bei Gegenwart freier Mineralsäuren, besonders beim Erhitzen, freie Alkalien, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Diese Substanzen lösen Jodpalladium auf, verhindern also die Fällung.

Die angeführte Methode ist in meinem Laboratorium geprüft worden und hat gute Resultate geliefert**).

*) Kersting bereitet denselben durch Aufkochen von 1 Thl. Stärke, $\frac{1}{10}$ Thl. engl. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser.

**) Ueber Herapath's auf der Palladiumreaction beruhende colorimetrische Methode siehe Journ. f. prakt. Chem. 60. 318.

d. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. u. F. Dupré*). Das Princip dieser Methode ist dasselbe, welches bereits von Golfier-Besseyre**) angewandt worden ist; es besteht darin, dass, wenn man zu einem Jodmetalle Chlorwasser (oder Chlornatronlösung) fügt, durch das erste Aequivalent Chlor Jod in Freiheit gesetzt wird, welches dann durch fünf weitere Aequivalente Chlor in Fünffach-Chlorjod übergeht. Während Golfier-Besseyre Stärkekleister zufügt, um den Uebergang zu erkennen, bedienen sich A. u. F. Dupré mit weit besserem Erfolge des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs, welche sowohl durch freies Jod, wie durch alle Verbindungen des Jods mit Chlor, welche weniger als 5 Aeq. Chlor enthalten, intensiv violett gefärbt werden. — Um den Zweck zu erreichen, kann man zwei verschiedene Wege wählen.

α. Man versetzt einige Liter Wasser mit etwas Chlorwasser und bestimmt den Chlorgehalt der so entstandenen Flüssigkeit nach §. 142.

Man bringt jetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit (und zwar eine Quantität, welche nicht mehr als etwa 10 Milligrm. Jod enthält) in ein Stöpselglas, fügt einige Grammen reines Chloroform oder reinen (schwefel- und schwefelwasserstoffreien) Schwefelkohlenstoff zu und lässt unter abwechselndem heftigen Schütteln so viel von der titrirten Chlorlösung allmählich eintröpfeln, bis die violette Farbe des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist, welcher Punkt mit grosser Schärfe getroffen werden kann. 6 Aeq. verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Jod. — Einfacher noch gestaltet sich die Methode, wenn man den Wirkungswerth des verdünnten Chlorwassers in der Art feststellt, dass man es erst auf eine bekannte Menge Jodkalium (etwa 10 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthält), dann auf die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit wirken lässt. Die erstverbrauchte Menge Chlorwasser verhält sich alsdann zu der bekannten Menge Jod wie die zuletzt verbrauchte zu der unbekannten.

Sind die Jodmengen, welche vorhanden sind, so erheblich, dass man die durch ausgeschiedenes Jod bedingte Färbung der Flüssigkeit schon so deutlich erkennen kann, so ist es fördernder, wenn man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erst dann zusetzt, wenn die entstandene Färbung durch weiteren Zusatz des Chlorwassers schon fast wieder verschwunden ist.

Dass bei dieser Methode alle Substanzen, ausgeschlossen sein müssen, auf welche freies Chlor oder Jod wirken kann, versteht sich von selbst; es dürfen somit namentlich auch organische Materien nicht zugegen sein. Sind letztere — wie dies in Mutterlaugen gewöhnlich der Fall ist — anwesend, so wendet man am besten das Verfahren *β.* an.

β. Man versetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit so lange mit verdünntem Chlorwasser von unbekanntem Gehalt, bis die Ent-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 365.

**) Schwarz, Anleitung zu Maassanalysen, 1853. S. 114.

färbung des gleich anfangs zugesetzten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben eingetreten ist. Bei diesem Punkte ist alles Jod in JCl_5 übergegangen. Jetzt fügt man Jodkaliumlösung in mässigem Ueberschuss hinzu und erhält hierdurch für je 1 Aeq. JCl_5 6 Aeq. freies Jod, welches in der Jodkalium enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Man bestimmt nunmehr dieses in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natron oder schwefliger Säure nach §. 146, dividirt die gefundene Menge mit 6 und erfährt so den gesuchten Jodgehalt.

Ueber die Modificationen des Dupré'schen Verfahrens, welche durch die Anwesenheit von Brommetallen bedingt werden, siehe §. 169.

Das Verfahren eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Jodmengen. Die Controlanalysen, welche A. und F. Dupré mitgetheilt haben, entsprechen den strengsten Anforderungen.

e. **Durch Destillation mit Eisenchlorid nach Duflos.** Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit reiner Eisenchloridlösung in einem Destillirkolben, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($Fe_2Cl_3 + HJ = Fe_2Cl_2 + HCl + J$). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf (Apparat Fig. 75 auf Seite 386) und bestimmt seine Menge mittelst unterschwefligsauren Natrons oder schwefliger Säure nach §. 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muss. Man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure.

f. **Durch Abscheidung mit Untersalpetersäure**, siehe bei Trennung des Jods von Chlor §. 169.

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Die Jodmetalle werden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättige man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

In Bezug auf die in Wasser unlöslichen Salze ist zu erwähnen, dass man viele zweckmässiger durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge zersetzt, als in verdünnter Salpetersäure löst, weil sich bei letzterem Verfahren leicht Jod ausscheidet. Dies gilt namentlich von Kupfer- und Palladiumjodür. — Bei den in Wasser löslichen Verbindungen kann man das Jod auch als Palladiumjodür fällen. Endlich steht es fast in allen Fällen frei, in einer Portion der Verbindung die Basis zu bestimmen, indem man jene mit concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen zerlegt, in

einer zweiten das Jod, indem man die Methode I. e. anwendet. — Quecksilberjodid lässt sich am besten zerlegen durch Destillation mit 8 bis 10 Theilen eines Gemenges von 1 Thl. Cyankalium mit 2 Theilen wasserfreiem Kalk. Apparat Fig. 65 auf Seite 268; *ab* wird mit Magnesit gefüllt (H. Rose*).

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

§. 146.

Die Bestimmung freien Jods ist eine Operation, welche für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist, weil sie, wie Bunsen zuerst gezeigt hat, ein Mittel zur Bestimmung aller der Substanzen abgibt, welche, mit Jodkalium in Berührung gebracht, aus diesem eine bestimmte Menge Jod abscheiden (z. B. Chlor, Brom etc.) oder, mit Salzsäure gekocht, eine bestimmte Menge Chlor liefern (z. B. Chromsäure, Hyperoxyde etc.). Indem man das erzeugte Chlor auf Jodkalium wirken lässt, erhält man die ihm äquivalente Menge Jod.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Jods in Vorschlag gekommen sind, sollen im Folgenden die drei vorzüglichsten besprochen werden. Ich gebe mit Fr. Mohr**) der letzteren — einer Combination der beiden ersten — den Vorzug, nicht weil sie genauer ist als die Bunsen'sche, sondern weil sie bei gleicher Genauigkeit weniger Zeit erfordert und bequemer ist.

1. Bunsen's Verfahren***).

a. Princip.

α. Jod und schweflige Säure zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser zu Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure ($J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$), andererseits zersetzen sich aber auch Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Jod, schweflige Säure und Wasser ($HJ + SO_3 = J + HO + SO_2$). Welche von diesen Reaction eintritt oder vorwaltend zur Geltung kommt, ist abhängig von den Concentrationsverhältnissen. Durch genaue Versuche hat nun Bunsen festgestellt, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, welche nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie Säure enthält, nur die erste Reaction eintritt; es oxydirt demnach unter diesen Verhältnissen 1 Aeq. Jod 1 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure.

β. Bringt man somit eine unbekannte Menge Jod, in Jodkalium gelöst, mit einer überschüssigen Menge so verdünnter schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zusammen und ermittelt die nicht oxydirte Portion,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 1. — **) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Auflage. 243. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 265.

so erfährt man aus der Differenz den vom Jod zu Schwefelsäure oxydirten Antheil und somit auch die Menge des Jods.

γ. Den Gehalt der verdünnten Lösung von schwefliger Säure bestimmt man aber, indem man ermittelt, wieviel Jodlösung von bekanntem Gehalte man braucht, um die darin enthaltene schweflige Säure zu oxydiren.

b. Erfordernisse.

Aus a. ergibt sich, dass man zu dieser Bestimmung folgende Flüssigkeiten gebraucht.

α. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man bereitet dieselbe, indem man 5 Grm. möglichst reines, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium längere Zeit hindurch getrocknetes Jod mit Hülfe einer concentrirten Lösung von reinem Jodkalium (dieselbe muss farblos sein und darf unmittelbar nach Zusatz von [eisenfreier] Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure keine braune Färbung zeigen) in einem 1 Liter fassenden Messkolben auflöst, Wasser zusetzt bis zu der Marke und umschüttelt bis zu gleichmässiger Mischung. — Da somit 1000 CC. dieser Lösung 5 Grm. Jod enthalten, so enthält 1 CC. 0,005 Grm. Jod. — Da aber das Jod meist kleine Spuren von Chlor enthält, und dieses zwar ebenso auf schweflige Säure wirkt, wie Jod, aber ein anderes Aequivalent hat, so muss die Jodlösung noch geprüft werden, wie viel völlig reinem Jod ein Cubikcentimeter in seiner Wirkung entspricht. Ich komme auf diese Prüfung unter c. β. zurück.

β. *Lösung von schwefliger Säure.* — Man sättigt Wasser völlig mit schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, füllt die Lösung in Medicingläser, verstopft diese wohl und stürzt sie in Wasser um. — Von dieser gesättigten Lösung setzt man 35 bis 40 CC. zu 5000 CC. Wasser.

γ. *Lösung von Jodkalium.* Man löst 1 Gewichtstheil reines (jodsäurefreies) Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung darf unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine Bräunung nicht zeigen.

δ. *Stärkekleister.* Derselbe wird jedesmal aus recht reinem Stärkemehl frisch bereitet; er sei sehr verdünnt (1 Stärke zu etwa 100 Wasser) und fast ganz klar.

c. Vorbereitende Bestimmungen.

α. *Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Lösung der schwefligen Säure.*

Man misst mittelst der Pipette 50 CC. der verdünnten Lösung von schwefliger Säure ab, bringt sie in einen Kolben, setzt 3 bis 4 CC. Stärkekleister zu und lässt dann unter Umrühren aus der Quetschhahnbürette

oder einer anderen so lange von der Jodlösung zutröpfeln, bis eben bleibende Blaufärbung eintritt.

Gesetzt, wir hätten zu den 50 CC. schweflige Säure gebraucht 12,5 CC. Jodlösung, so drücken die Zahlen 50 : 12,5 das Verhältniss zwischen Jodlösung und schwefliger Säure zwar annähernd, aber bei Weitem nicht so genau aus, als es sich feststellen lässt. Man lasse daher jetzt bei einem zweiten Versuche zuerst etwa 24 CC. Jodlösung aus der Pipette in einen Kolben ab, bringe 100 CC. der schwefligen Säure hinzu, wodurch die gelbe Färbung verschwindet, füge nunmehr 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann mit grosser Behutsamkeit noch so viel Jodlösung zu, dass bleibende Blaufärbung eben eintritt. Liest man jetzt ab, wie viel Jodlösung im Ganzen verbraucht worden, so erfährt man die Beziehung zwischen ihr und der schwefligen Säure mit grösster Genauigkeit. — Der Unterschied dieses Verfahrens von dem ersten liegt darin, dass man der schwefligen Säure dadurch, dass man sie sogleich in die Jodlösung einfliessen lässt, die Möglichkeit benimmt, ihren Gehalt durch Verdunstung oder Lufteinwirkung irgendwie zu ändern.

Setzen wir den Fall, die gefundene Beziehung sei 26 CC. Jodlösung zu 100 CC. schwefliger Säure.

Die Feststellung dieses Verhältnisses muss jeder Versuchsreihe vorausgehen, da sich die schweflige Säure in ihrem Gehalte ändert, in Folge des oxydirenden Einflusses der Luft *).

β. Genaue Feststellung des Jodgehaltes der Jodlösung (oder richtiger: Feststellung ihres Wirkungswerthes auf schweflige Säure etc., ausgedrückt in Gewichtstheilen reinen Jods).

Die genaue Feststellung des Gehaltes der Jodlösung ist das Fundament, auf welchem sowohl diese wie auch die in §. 146. 3. anzuführende Methode beruht. Man hat daher bei Lösung der Aufgabe mit aller Sorgfalt zu verfahren. Von den verschiedenen möglichen Methoden sind die die directesten, bei welchen die Wirkung der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekannten Jodlösung auf wässerige schweflige Säure verglichen wird mit der Wirkung einer in Jodkaliumlösung aufgelösten bekannten Jodmenge auf dieselbe schweflige Säure. — Eine Jodlösung von bekanntem Gehalte lässt sich nun in verschiedener Weise beschaffen; namentlich entweder dadurch, dass man eine genau gewogene Menge reinen Jods abwägt, oder dadurch, dass man eine bekannte Menge Chlor in überschüssige Jodkaliumlösung leitet. Letzteres Verfahren hat Bunsen besonders empfohlen; dem ersteren gebe ich den Vorzug, weil es leicht und sicher ge-

*) Zum Aufbewahren der wässerigen schwefligen Säure empfiehlt sich am meisten eine Flasche, in welche die Luft, wenn man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers entleert, durch zwei U-förmige Röhren einströmt; die erste enthält Phosphorstücke zwischen Asbest, die andere Bimssteinstückchen, welche durch eine Auflösung von Pyrogallussäure in concentrirter Kalilauge feucht erhalten werden. Zeitschrift f. Analyt. Chem. 2. S. 57.

lingt, sehr genaue und übereinstimmende Resultate liefert und frei ist von allen Fehlern, welche aus der Annahme ungenauer Aequivalentzahlen anderer Elemente herrühren können. Die erstere Methode beschreibe ich hier, die andere in §. 146. 3.

Bunsen empfiehlt, die bekannte Menge Chlor, welche in Jodkaliumlösung geleitet werden soll, dadurch zu gewinnen, dass man eine abgewogene Menge sauren chromsauren Kalis mit Salzsäure kocht.

Man wägt etwa 0,35 Grm. reinsten sauren chromsauren Kalis, nachdem man es bei gelinder Hitze geschmolzen und hierdurch vollständig entwässert hat, ab und behandelt es genau nach der §. 130 d. β. angegebenen Weise mit reiner rauchender Salzsäure. Ich ziehe den Seite 386 Fig. 75 abgebildeten Apparat zur Absorption vor, weil dabei die Erhitzung der Jodlösung und die Möglichkeit des Zurücksteigens vermieden und eine ganz vollständige Absorption erreicht wird.

Die Menge der vorgeschlagenen Jodkaliumlösung muss genügen, um alles ausgeschiedene Jod gelöst zu erhalten. Man spült die klare braune Flüssigkeit nach vollständigem Erkalten in ein Becherglas und hat jetzt darin eine bekannte Menge freien Jods, denn 1 Aeq. KO, $2\,CrO_3$ (147,59) entspricht 3 Aeq. Jod (381). Gesetzt, wir hätten 0,3874 Grm. saures chromsaures Kali abgewogen, so haben wir somit in Lösung 0,100 Grm. Jod. — Man bringt jetzt von der wässerigen schwefligen Säure eine 50 CC. Pipette nach der andern hinzu, bis durch die letzte die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Setzen wir den Fall, wir hätten 2 Pipetten, also 100 CC. gebraucht. Man fügt jetzt 3 bis 4 CC. Stärkelösung und dann von der in der Bürette befindlichen Jodlösung (deren Gehalt festgestellt werden soll und deren Beziehung zu der schwefligen Säure bekannt ist) hinzu, bis bleibende Bläuung eben eingetreten ist. Nehmen wir den Fall, wir hätten gebraucht 6 CC Jodlösung.

Die Berechnung ist nun ungemein einfach; sie lässt sich am kürzesten angeben, wenn ich die beispielsweise angenommenen Zahlen beibehalte.

100 CC. schweflige Säure entsprechen 26 CC. Jodlösung. Ziehen wir von 26 CC. die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung ab, welche wir zuletzt noch zusetzen mussten, um den Ueberschuss der schwefligen Säure zu vernichten, nämlich 6, so erfahren wir, dass 20 CC. in ihrer Wirkung gleichwerthig sind mit der bekannten (mit Hülfe von chromsaurem Kali und Salzsäure abgeschiedenen) Menge reinen Jods, d. i. hier mit 0,100 Grm. Entsprechen aber 20 CC. 0,100 Grm. Jod, so entspricht 1 CC. 0,005 Grm. Die Methode gelingt, richtig ausgeführt, gut. Sie hat das Unangenehme, dass das Resultat abhängig ist vom Aequivalent des Chroms, welches bekanntlich nicht von allen Chemikern gleich angenommen wird.

d. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt das Jod, am besten in einem kleinen Kölbchen ab, und löst es in der nach b. γ. bereiteten Jodkaliumlösung (auf 0,1 Grm. Jod

nimmt man etwa 5 CC. Jodkaliumlösung), fügt von der verdünnten schwefligen Säure eine Pipette nach der anderen zu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann Stärkelösung, endlich aus der Bürette Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis die Endreaction eintritt.

Man berechne jetzt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche der verwandten schwefligen Säure entsprechen und ziehe davon die ab, welche man zum Vernichten der überschüssigen schwefligen Säure gebraucht hat. Die Differenz gibt alsdann die Cubikcentimeter Jodlösung an, in welcher genau eben so viel Jod enthalten ist, als in der der Prüfung unterzogenen Probe. Man braucht daher nur die Zahl der Cubikcentimeter mit dem bekannten Jodgehalt eines Cubikcentimeters zu multipliciren, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

2. Methode von Schwarz*).

Diese Bestimmungsweise beruht auf folgender Reaction: $2 (NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$. Um sie auszuführen, löst man 24,8 Grm. reinen krystallisirten unterschwefligsauren Natrons zu 1 Liter auf. 1000 CC. dieser Lösung entsprechen alsdann 12,7, d. i. $^1/_{10}$ Aeq. Jod. — Man fügt von dieser Lösung zur Auflösung des zu suchenden Jods in Jodkalium, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, setzt dann 3 bis 4 CC. dünne, möglichst klare Stärkelösung zu, wodurch Blaufärbung eintreten muss, und endlich wieder unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Flüssigkeit eben entfärbt ist.

Dieser an und für sich vortrefflichen Methode kann man nur vorwerfen, dass es schwierig ist durch Abwägen von unterschwefligsaurem Natron eine Lösung von absolut genauem Wirkungswerth zu erhalten, weil die Beschaffung des Salzes in ganz reinem und trocknem Zustande nicht eben leicht ist, — sowie dass sich der Gehalt der Lösung, wenn auch nicht rasch und bedeutend, doch allmählich etwas (namentlich bei Lichteinfluss) ändert.

3. Combinirte Methode.

Dieselbe ist im Wesentlichen übereinstimmend mit dem Bunsen'schen Verfahren; nur wird anstatt der wässerigen schwefligen Säure, welche durch Verdunstung und Oxydation so rasch ihren Gehalt ändert, eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron angewandt, bei welcher dies nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse der Fall ist.

a. Erfordernisse.

Zur Ausführung dieser Methode gebraucht man:

α. Jodlösung von bekanntem Gehalt. — Man löse 6,2 bis 6,3 Grm.

*) Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge 1853. S. 22.

Jod mit Hülfe von etwa 9 Grm. jodsäurefreien Jodkaliums und Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

β. *Lösung von unterschwefligsaurem Natron.* Man löse 12,2 bis 12,3 Grm. reines und trocknes unterschwefligsaures Natron mit Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

γ. *Lösung von Jodkalium* in Wasser. Man löst 1 Gewichtstheil jodsäurefreies Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung muss farblos sein und auch unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (welche beide eisenfrei sein müssen) so bleiben.

δ. *Stärkelösung.* Man rühre reinstes Stärkemehl allmählich mit etwa 100 Theilen kalten Wassers an und erhitze unter stetem Umrühren zum Kochen. Man lässt ruhig erkalten und giesst die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatze ab. Die Lösung sei fast klar und frei von allen Klümpchen. — Die Stärkelösung wird am besten vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet.

b. Vorbereitende Bestimmungen.

α. *Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons.*

Man lasse aus der Quetschhahnbürette 20 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons in ein Becherglas fliessen, füge etwas Wasser und 3 bis 4 CC. Stärkelösung zu und setze nun aus einer zweiten Quetschhahnbürette von der Jodlösung zu, bis eben Blaufärbung eingetreten. Sollte man einen Tropfen zu viel zugesetzt haben, so lässt man wieder einen oder zwei Tropfen unterschwefligsaures Natron eintröpfeln und dann recht vorsichtig einen Tropfen Jodlösung nach dem andern. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Setzen wir, da wir in β. auf einer Zahlen-Grundlage fussen müssen, den Fall, wir hätten zu 20 CC. NaO, S_2O_2 gebraucht 20,2 CC. Jodlösung.

β. *Genaue Feststellung des Jodgehaltes der Lösung.*

Dieselbe geschieht nach dem §. 146. 1. c. β. (Seite 397) entwickelten Princip und wird nach meinen Erfahrungen folgendermaassen am besten ausgeführt:

Man wähle drei Uhrgläser *a*, *b* und *c*, welche alle auf einander passen; *b* und *c* sind zusammen genau gewogen worden. Man bringe in *a* etwa 0,5 Grm. des nach §. 65. 5. bereiteten reinen trocknen Jods, stelle es auf ein Stückchen Eisenblech und erhitze es gelinde, bis dicke Joddämpfe entweichen. Man bedecke jetzt *a* mit *b* und regulire die Erwärmung so, dass das Jod ganz oder fast ganz in *b* sublimirt. Man nehme *b* weg, so lange es noch etwas heiss ist, schwenke es einmal ein wenig durch die Luft, um die noch unverdichteten Joddämpfe und etwaige Spuren von Wasserdampf zu entfernen, bedecke *b* mit *c*, lasse unter dem Exsiccator erkalten, wäge und lasse dann die beiden Uhrgläser sammt dem

abgewogenen Jod in ein geräumiges Becherglas gleiten, in welchem sich eine genügende Menge Jodkaliumlösung befindet, so dass alles Jod klar gelöst wird. Man lasse jetzt von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist, setze 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu bis zu eintretender Bläuung. Nachdem der Stand beider Büretten notirt ist, liefert folgende einfache Berechnung den Jodgehalt der Lösung.

Gesetzt wir hätten 0,150 Grm. Jod abgewogen und 29,5 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron sowie 0,3 CC. Jodlösung gebraucht.

Nach *α*. entsprechen 20 CC. unterschwefligsaures Natron 20,2 CC. Jodlösung; 29,5 CC. von jenem entsprechen somit 29,8 CC. Jodlösung. Diese wären in ihrer Wirkung auf unterschwefligsaures Natron gleich der abgewogenen Jodmenge, wenn wir keinen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugetzt hätten. Dies ist aber geschehen, und somit muss zuerst die zum Zurücktitriren verwandte Jodmenge, d. i. 0,3 CC., von der dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechenden Menge, d. i. 29,8 CC., abgezogen werden, um zum richtigen Resultat zu gelangen. 29,8 — 0,3 = 29,5 CC. Diese enthalten also 0,150 Grm. Jod. 1000 CC. enthalten somit 5,0847 Grm., oder 1 CC. enthält 0,0050847 Grm.

Die beschriebene Bestimmung wird wiederholt und aus den beiden Resultaten, sofern sie genügende Uebereinstimmung zeigen, das Mittel genommen.

γ. Verdünnung der titrirten Flüssigkeiten auf bequemere Werthe.

Mit Hülfe der Jodlösung von jetzt genau bekanntem Gehalt und der dazu in bekannter Beziehung stehenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron können nun alle Jodbestimmungen ausgeführt werden. — Die Berechnung, obgleich im Princip höchst einfach, wird doch wegen des den Jodgehalt in 1 CC. Jodlösung ausdrückenden vielstelligen Bruches etwas erschwert. — Kommt es daher bei Bestimmungen auf rasche Ausführung an, so ist es bequem, die Jodlösung so zu verdünnen, dass sie in 1 CC. genau 0,005 Grm. Jod enthält. Es geschieht dies, indem man damit den Literkolben bis zur Marke füllt und soviel Wasser zufügt, als erforderlich. In unserem Falle 16,94 CC., denn

$$5 \,.\, 1000 = 5{,}0847 : 1016{,}94.$$

Fasst der Literkolben über der Marke noch die zuzusetzende Menge Wasser, so bringt man sie einfach hinzu, andernfalls gibt man sie in die zur Aufbewahrung der Jodlösung bestimmte trockne Flasche, schüttet die Jodlösung ebenfalls in diese, mischt, giesst einen Theil in den Literkolben zurück, schüttelt, giesst wieder in die Flasche und mischt nochmals.

In ganz entsprechender Weise kann man nun auch die Lösung des unterschwefligsauren Natrons verdünnen. In unserem Falle müssten zu 1000 CC. derselben 27,11 CC. Wasser gesetzt werden und zwar nach folgender Betrachtung:

20,2 Jodlösung entsprechen 20 unterschwefligsaurem Natron, 1000 CC. Jodlösung (welche durch Wasserzusatz auf 1016,94 gebracht wurden) somit 990,1 CC. — Erhöhen wir diese 990,1 CC. durch Zusatz von 26,84 CC. Wasser auf 1016,94 CC., so sind die Lösungen natürlich gleichwerthig. Erfordern aber 990,1 CC. 26,84 CC. Wasser, so erfordern 1000 CC. 27,11 CC. — Ich ziehe es, wenn einmal verdünnt werden soll, stets vor, genau 1 Liter und keine ungerade Zahl von Cubikcentimetern, bei deren Abmessung leicht Fehler und Ungenauigkeiten unterlaufen, zu verwenden, und habe deshalb oben die Anfertigung von je 1200 CC. Flüssigkeit angerathen, damit man nach den Feststellungen noch mehr als je 1000 CC. übrig hat.

c. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt und löst das zu bestimmende Jod wie in §. 146. 1. d. (S. 398), setzt aus der Bürette von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu bis eben zur Entfärbung, fügt 3 bis 4 CC. Stärkelösung, dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu, bis eben Bläuung eintritt. Die dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechende Menge von Cubikcentimetern Jodlösung, abzüglich der zum Vernichten des Ueberschusses von jenem verwandten Menge Jodlösung, enthält so viel Jod als die der Prüfung unterworfene Substanz. — Man erkennt, dass bei gleichem Werthe der Lösungen und einem Gehalte von 0,005 Jod in 1 CC. diese Rechnung höchst einfach wird; denn hätte man 21 CC. NaO, S_2O_2 und 1 CC. Jod verbraucht, so ist die Jodmenge = 0,100:

$$21 - 1 = 20 \text{ und } 20 \times 0{,}005 = 0{,}100.$$

d. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Jodlösung und die Auflösung des unterschwefligsauren Natrons sind in Flaschen mit Glasstopfen an einem kühlen dunklen Orte aufzubewahren. Erstere verändert sich alsdann nicht und auch letztere ist beständig oder doch nur wenig veränderlich. Die Vorsicht erheischt, jede neue Versuchsreihe damit zu beginnen, dass man die Beziehung zwischen unterschwefligsaurem Natron und Jod wiederum prüft. — Der bekannte Jodgehalt der letzteren ist und bleibt immer die Grundlage des Verfahrens.

Enthält eine Flüssigkeit freies Jod neben gebundenem, so bestimmt man in einer Probe jenes nach 1, 2 oder 3, in einer zweiten aber die Gesammtmenge des Jods. Man fügt zu dem Ende entweder schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, fällt dann mit Silberlösung (145. I. a.), digerirt die Fällung mit Salpetersäure, um möglichenfalls mit niedergefallenes schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, filtrirt dann ab etc., — oder man destillirt mit Eisenchlorid, wie in §. 145. I. e. angegeben.

§. 147.

4. Cyanwasserstoffsäure *).

I. Bestimmung.

a. Hat man freie Blausäure in Lösung, so versetzt man dieselbe in ziemlich verdünntem Zustande mit salpetersaurer Silberlösung im Ueberschuss, fügt ein wenig Salpetersäure zu, lässt ohne Erwärmung absitzen, und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber entweder, indem man es auf einem gewogenen Filter sammelt, bei 100° trocknet und wägt (§. 115. 3.), oder indem man es auf einem nicht gewogenen Filter sammelt und in metallisches Silber überführt. Letzteres geschieht, indem man den Niederschlag in einem Porzellantiegel $^1/_4$ Stunde, oder überhaupt so lange bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, der Rothglühhitze aussetzt (H. Rose). Soll auf diese Weise die Blausäure in Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser bestimmt werden, so fügt man nach Zusatz überschüssiger Silberlösung Ammon zu, bis die Flüssigkeit klar geworden, und setzt dann ungesäumt Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man. Nur so wird aus diesen Flüssigkeiten alle Blausäure in Cyansilber übergeführt. — Soll eine blausäurehaltige Flüssigkeit mittelst einer Saugpipette abgemessen werden, so schalte man zwischen Pipette und Saugschlauch ein mit körnigem Natronkalk gefülltes Röhrchen ein.

b. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Liebig **). — Fügt man zu Blausäure Kali bis zur stark alkalischen Reaction, dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder — wenn man der Lösung einige Tropfen Kochsalzsolution zugefügt hat, was anzurathen ist — von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen Silberlösung, welcher weiter hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht somit genau 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure ($2\,KCy + AgO, NO_5 = AgCy, KCy + KO, NO_5$). — Zur Prüfung bedient man sich der Zehntellösung, welche im Liter 10,797 Grm. Silber enthält; 1 CC. entspricht alsdann 0,0054 Blausäure. Von officineller Blausäure mag man zur Prüfung 5 bis 10 Grm., von Bittermandelwasser dagegen etwa 50 Grm. anwenden. Nimmt man genau 5,4 oder 54 Grm., so drücken die Cubikcentimeter der Silberlösung, dividirt durch 10, beziehungsweise 100, un-

*) Ueber Herapath's colorimetrische Methode, welche auf der Intensität der Farbe einer Eisenrhodanidlösung beruht, vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60. 242.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 102.

mittelbar die Procente an Blausäure aus. Bei officineller Blausäure bewirkt man durch Zusatz von Wasser (5 bis 8 Volumina) angemessene Verdünnung, auch das Bittermandelwasser verdünnt man etwas; ist es trübe, so setzt man Alkohol zu, bis die Trübung verschwindet.

Liebig hat mit dieser Methode bei Prüfung von Blausäure von verschiedener Verdünnung Resultate erzielt, welche mit den nach a. erhaltenen ganz übereinstimmten. — Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht. Ein grosser Ueberschuss an Kali ist zu vermeiden.

Soll die Methode zur Bestimmung des Cyankaliums dienen, so macht man sich eine Lösung desselben von bekanntem Gehalt und verwendet eine abgemessene Menge, welche etwa 0,1 Grm. des Salzes enthält. Ist dasselbe durch Schwefelkalium verunreinigt, so setze man vor der Bestimmung eine geringe Menge frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd zu und filtrire das niedergefallene Schwefelblei ab.

c. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Fordos und Gelis *). Dieselbe beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaction freien Jods auf Cyankalium: $KCy + 2J = KJ + JCy$. Es entsprechen somit 2 Aeq. Jod = 254, 1 Aeq. Cyan = 26, oder 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27 oder 1 Aeq. Cyankalium = 65,11. Als Jodlösung bedient man sich am bequemsten der in §. 146 beschriebenen. Hat man freie Blausäure zu untersuchen, so versetzt man zunächst die Flüssigkeit vorsichtig mit Natronlauge, bis alkalische Reaction eintritt, fügt dann Selterser (kohlensäurehaltiges) Wasser zu, um einen etwaigen Ueberschuss von Alkali in Bicarbonat zu verwandeln (die Flüssigkeit darf Curcumapapier nicht mehr bräunen), endlich Jodlösung, bis sich die zuvor farblose Flüssigkeit bleibend gelblich färbt. — Soll Cyankalium untersucht werden, so stellt man eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalt dar und verwendet ein Volumen, in dem etwa 0,05 Cyankalium enthalten ist. Ein Zusatz von kohlensaurem Wasser ist auch hierbei erforderlich. Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so entsteht hieraus eine Unrichtigkeit. — Im Uebrigen liefert die Methode gute Resultate.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In Cyanalkalimetallen.*

Man versetzt dieselben, wenn sie fest sind ohne sie vorher in Wasser zu lösen, mit überschüssiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, fügt alsdann Wasser, schliesslich Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu, lässt ohne Erwärmen absitzen und bestimmt das Cyansilber wie in I. a. Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Abscheidung des Silberüberschusses.

*) Journ. de Chim. et de Pharm. 23. 48. — Journ. f. prakt. Chem. 59. 255.

b. *In Cyanmetallen, welche durch Salpetersäure leicht zersetzbar und darin leicht löslich sind.*

Man digerirt mit salpetersaurem Silberoxyd einige Zeit unter öfterem Umrühren (Doppelcyanüre wie Cyannickel-Cyankalium liefern hierbei ein Gemenge von Cyansilber mit Cyannickel), fügt dann Salpetersäure in mässigem Ueberschuss zu und digerirt in gelinder Wärme, bis das fremde Cyanmetall vollkommen gelöst und das Cyansilber rein und ganz weiss geworden ist. Dann erst filtrirt man ab. — Der Vorsicht halber prüfe man das aus dem Cyansilber durch längeres Glühen erhaltene Silber, ob es rein und frei von den Metallen ist, welche mit dem Cyan verbunden waren.

c. *Im Cyanquecksilber.*

Man fällt die wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff, und bestimmt das Quecksilbersulfid, welches sich, wenn man etwas Ammon oder Salzsäure zusetzt, ohne Schwierigkeit filtriren lässt, nach §. 118. 3. Das Cyan lässt sich, wenn die Verbindung in festem Zustande vorliegt, in einer andern Portion durch Glühen mit Kupferoxyd, Auffangen und Trennen des Stickgases und der Kohlensäure genau bestimmen (vergl. Elemetaranalyse organischer Körper).

Den ausdauernden Bemühungen von H. Rose und Finkener*) ist es gelungen, eine Methode zu ermitteln, welche auch in Lösungen von Cyanquecksilber eine genaue Bestimmung des Cyans ermöglicht. Man versetzt die Lösung des Cyanquecksilbers mit in wässerigem Ammon gelöstem salpetersauren Zinkoxyd. Auf 1 Theil des Quecksilbersalzes mögen etwa 2 Thle. des Zinksalzes zugesetzt werden. Zu der klaren Lösung fügt man nach und nach Schwefelwasserstoffwasser und zwar so lange, bis durch ferneren Zusatz eine ganz weisse Fällung von Schwefelzink entsteht. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefelzink, setzt sich gut ab. Nach einer Viertelstunde filtrirt man ihn ab und wäscht ihn mit sehr verdünntem Ammon aus. — Das Filtrat enthält Cyanzink in Ammon gelöst neben salpetersaurem Ammon. Es riecht nicht nach Blausäure, lässt solche also nicht abdunsten. Man versetzt es mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure, bis dieselbe vorwaltet. Das Cyansilber wird zunächst durch Decantiren etwas ausgewaschen, dann, um es von etwa mit niedergefallenem Cyanzink zu befreien, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, schliesslich abfiltrirt, ausgewaschen und nach §. 147. I. a. bestimmt. Die gefällten Schwefelmetalle kann man in Königswasser lösen und das Quecksilber nach §. 118. 2. a. als Chlorür fällen. — Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 288.

d. *In Verbindungen, welche sich durch Quecksilberoxyd auf nassem Wege zerlegen lassen.*

Viele einfache Cyanverbindungen und auch viele Doppelcyanüre, seien es solche von dem Charakter des Cyannickel-Cyankaliums, seien es Ferro- oder Ferridcyan-Verbindungen (nicht aber die Kobaltidcyan-Verbindungen), lassen sich bekanntlich durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser vollständig in der Art zerlegen, dass alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen.

H. Rose (a. a. O.) hat gezeigt, dass auf diese Weise namentlich Berlinerblau, Ferrocyankalium und Ferridcyankalium leicht analysirt werden können.

Man kocht mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt (um das Eisenoxyd und Quecksilberoxyd abfiltrirbar zu machen) Salpetersäure in kleinen Portionen zu, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn bei ganz allmählich gesteigerter Hitze unter einem guten Dunstabzuge und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Im Filtrate wird nach der in c. angegebenen Weise das Cyan, und in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit etwa anwesendes Kali bestimmt.

e. *Bestimmung der in Cyanverbindungen enthaltenen Metalle unter Zersetzung und Verflüchtigung des Cyans.*

Von den verschiedenen Mitteln zur vollständigen Zersetzung der Cyanverbindungen, namentlich auch der Doppelcyanüre, empfehlen sich nach H. Rose (a. a. O.) vorzüglich drei: die concentrirte Schwefelsäure, das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Chlorammonium. Als weniger geeignet bewährten sich wegen zu heftiger Einwirkung die salpetersauren Salze.

α. Zersetzung durch Schwefelsäure. Alle Cyanverbindungen, einfache wie Doppelcyanüre, werden vollständig zersetzt und in schwefelsaure Salze, beziehungsweise Oxyde, verwandelt, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel mit einer Mischung von etwa 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser übergiesst und damit so lange und so stark erhitzt, bis fast alle Schwefelsäure verjagt worden ist. Die rückständige Masse ist alsdann frei von Cyan. Man löst sie in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, und bestimmt die Metalloxyde nach den üblichen Methoden.

β. Zersetzung durch schwefelsaures Quecksilberoxyd. Von den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Schwefelsäure eignet sich das neutrale und das basische (der mineralische Turpeth). Man mischt die Verbindung mit 6 Thln. des letzteren, erhitzt in einem Pla-

tintiegel allmählich, zuletzt andauernd bei Rothglühhitze, bis sich alles Quecksilber verflüchtigt hat, und das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr vermindert. Sind Alkalien zugegen, so setzt man während des letzten Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammon zu, um die doppeltschwefelsauren Salze in neutrale zu verwandeln. Den Rückstand kann man häufig, z. B. bei Zersetzung des Blutlaugensalzes, einfach in der Art analysiren, dass man ihn mit Wasser behandelt, welches das schwefelsaure Kali löst und reines (alkalifreies) Eisenoxyd zurücklässt. Die mitgetheilten Beleganalysen lieferten sehr genaue Resultate.

γ. Zersetzung durch Chlorammonium. — Man mischt mit der doppelten oder dreifachen Menge desselben und glüht die Mischung in einem Strome von Wasserstoffgas (Apparat siehe Seite 215, Fig. 61) mässig. Aus der erkalteten Masse zieht Wasser Chloralkalimetall aus, während die reducirbaren Metalle regulinisch zurückbleiben. Die Methode eignet sich namentlich zur Analyse des Kaliumnickelcyanürs und des Kobaltidcyankaliums, weniger gut für Eisenverbindungen, weil das erhaltene Eisen nicht rein, sondern kohlehaltig ist.

Wendet man eine der in e. genannten Methoden an, so muss man den Stickstoff und Kohlenstoff (das Cyan), wenn eine Ermittelung aus dem Verluste nicht genügt, nach den Methoden der Elementaranalyse organischer Körper bestimmen.

f. *Bestimmung der Alkalien, namentlich auch des Ammons, in löslichen Ferrocyanmetallen.*

Man versetzt die kochende Lösung mit einer Auflösung von Chlorkupfer in mässigem Ueberschuss, filtrirt das niedergeschlagene Ferrocyankupfer ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Kupfer und bestimmt dann die Alkalien (Reindel*).

g. *Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Ferro- und Ferridcyans.*

α. Nach E. de Haen. Dieses in meinem Laboratorium ermittelte Verfahren beruht auf der einfachen Thatsache, dass eine mit Schwefelsäure oder auch mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium (in der somit freie Ferrocyanwasserstoffsäure anzunehmen ist) bei Zusatz von übermangansaurem Kali übergeht in die entsprechende Ferridcyanverbindung. Nimmt man diese Ueberführung in einer ganz verdünnten Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. enthält, so gibt sich das Ende der Reaction durch den Uebergang der rein gelben Lösung in eine entschieden rothgelbe scharf und unzweideutig zu erkennen.

Die Methode erfordert zwei Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt, nämlich:

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 452.

1) eine Lösung von reinem Ferrocyankalium;

2) eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Erstere bereitet man durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen reinem und trockenem krystallisirten Ferrocyankalium in Wasser, so dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt. Jeder CC. enthält somit 20 Milligramm; — letztere verdünnt man so, dass man zu 10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Bürette nicht ganz verbraucht.

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, misst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,200 Grm.) ab, verdünnt mit etwa 250 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen gibt *). Wiederholt man den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung muss, sofern man auf eine Veränderung der Chamäleonlösung zu schliessen Grund hat, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen.

Soll nun etwa ein käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium geprüft werden, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 20 CC. gebraucht und genügen jetzt 19 CC., so belehrt der Ansatz: $20 : 0{,}200 = 19 : x$ über den Gehalt von 0,200 Grm. des geprüften Blutlaugensalzes an reinem Ferrocyankalium. — Dass man diese kleine Rechnung noch ersparen kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dass genau 50 CC. 0,200 Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand; denn in dem Falle bezeichnen die halben Cubikcentimeter direct die Procente.

Anstatt den Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit reinem Ferrocyankalium festzustellen, was ich jedoch entschieden vorziehe, kann man ihn auch nach einer der in §. 112. 2. angegebenen Methoden bestimmen, und hat in dem Falle zu beachten, dass 2 Aeq. mit seinem Krystallwasser berechneten Blutlaugensalzes = 422,44, 2 Aeq. zu Oxydul gelösten Eisens = 56 und 1 Aeq. mit Hydrat- und Krystallwasser berechnete Oxalsäure = 63, in ihrem Verhalten zu Chamäleonlösung einander gleichwerthig sind.

Soll das besprochene Verfahren auf lösliche Ferridcyanverbindungen angewendet werden, so reducirt man solche zu Ferrocyanmetallen, säuert an und bestimmt nach a. Am besten gelingt die Reduction auf folgende Weise. Man versetzt die abgewogene Menge Ferridcyanmetall mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, kocht und fügt eine concentrirte Eisenvitriollösung allmählich und in kleinen Portionen zu, bis die Farbe des

*) Um sich am Anfang, wenn man sich auf die Farbenänderung allein nicht verlassen will, die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die Ueberführung wirklich vollendet ist, kann man wohl auch einen Tropfen auf einem Teller mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammenbringen, der dadurch nicht mehr blau werden darf.

Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxydul-Oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünne nunmehr auf 300 CC., mische, filtrire und nehme die Bestimmung in Proben zu 50 oder 100 CC. vor. Der Fehler, den man hierbei durch Nichtbeachtung des Raumes macht, den der Niederschlag einnimmt, ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Sind die Ferro- oder Ferridcyanverbindungen unlöslich, aber — wie in den meisten Fällen — durch kochende Kalilauge vollständig zerlegbar, so kocht man die abgewogene Menge andauernd mit überschüssiger Kalilauge, fügt, falls Ferridcyanmetalle mit im Spiele sind, Eisenvitriol zu und verfährt genau wie zuvor angegeben.

β. Nach E. Lenssen. Statt des beschriebenen Verfahrens lässt sich zur Bestimmung des Ferridcyans auch folgende, ebenfalls in meinem Laboratorium ermittelte Methode anwenden. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn man Ferridcyankalium, Jodkaliumlösung und concentrirte Salzsäure zusammenbringt, sich für jedes Aequivalent Ferridcyankalium (329,5) 1 Aeq. Jod (127) ausscheidet: $(H_3, Cfdy) + HJ = 2(H_2, Cfy) + J$. Bestimmt man nun das freigewordene Jod nach §. 146, so erfährt man die Menge des Ferridcyankaliums. In vier Versuchen erhielt Lenssen 99,22, — 101,7, — 102,1, — 100,5 statt 100. — Verdünnung der Flüssigkeit darf erst nach dem Zusatz der Salzsäure stattfinden. — C. Mohr*) erhielt noch genauere Resultate, als er die Bildung der Ferrocyanwasserstoffsäure dadurch vermied, dass er Zinkvitriollösung zusetzte und somit statt jener Ferrocyanzink erhielt, welches von Jod gar nicht zersetzt wird. Man versetzt nach ihm die verdünnte Lösung des Ferridcyankaliums mit Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, fügt einen Ueberschuss von eisenfreier Zinkvitriollösung zu, stumpft dann die freie Säure mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. 3.

γ. Nach E. Bohlig**).

Soll Ferrocyankalium in einer Flüssigkeit bestimmt werden, welche zugleich Rhodankalium enthält, z. B. in der rohen Lauge der Blutlaugensalzfabriken, so lässt sich die in *α.* angegebene Methode nicht anwenden, da auch die Rhodanwasserstoffsäure die Uebermangansäure reducirt. — Man kann sich alsdann der folgenden, auf Ausfällung der Ferrocyans durch Kupfervitriollösung beruhenden Methode bedienen, welche eine für technische Zwecke noch genügende Genauigkeit zulässt. Man löse 10 Grm. reinen Kupfervitriol zu 1 Liter, — andererseits 4 Grm. reines und trockenes Ferrocyankalium ebenfalls zu 1 Liter. — Man setze nun zu 50 CC. der letzteren Lösung, worin 0,2 Grm. Ferrocyankalium enthalten sind, von der in einer Bürette befindlichen Kupfervitriollösung bis zur vollstän-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 105. 62.

**) Polytechn. Notizblatt. 16. 81.

digen Ausfällung des Ferrocyans. Um diesen Punkt genau zu erkennen, taucht man von Zeit zu Zeit einen Streifen Filtrirpapier in die braunrothe Flüssigkeit, welcher, den Niederschlag von Ferrocyankupfer zurückhaltend, das helle Filtrat einsaugt. Anfangs wird der feuchte Papierstreifen, mit Eichenchlorid benetzt, tief dunkelblau, allmählich nimmt die Reaction ab und endlich verschwindet sie. Man kennt jetzt den Wirkungswerth der Kupfervitriollösung auf Ferrocyankalium und kann daher mittelst derselben Lösungen von unbekanntem Ferrocyangehalt in gleicher Weise prüfen. — Sind Schwefelalkalimetalle zugegen, so werden dieselben erst durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titrirt dann.

§. 148.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jods durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel in ein zur Gewichtsbestimmung sich eignendes Schwefelmetall oder in schwefelsauren Baryt überführen und deren Gewicht bestimmen.

a. Die maassanalytische Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von Jod ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Derselbe bediente sich alkoholischer Jodlösung. Da aber solche, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, nach und nach ihren Gehalt ändert, so wendet man besser eine Auflösung von Jod in Jodkalium an. — Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:

$$HS + J = HJ + S.$$

1 Aeq. J = 127 entspricht 1 Aeq. HS = 17. Es ist dies aber, nach Bunsen, nur dann sicher der Fall, wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff 0,04 Procent nicht übersteigt, weshalb jede, die einen grösseren Gehalt hat, erst mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser so zu verdünnen ist, dass sie den angegebenen Concentrationsgrad nicht übersteigt.

Bei Bestimmung grösserer Schwefelwasserstoffmengen kann man die nach §. 146 bereitete Jodlösung geradezu anwenden, bei Prüfung schwacher Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltiger Mineralwasser, wendet man dagegen besser eine fünfmal verdünntere Lösung an, welche im Cubikcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Jod enthält.

Die Ausführung des Versuchs erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Aufmerksamkeit. Man messe oder wäge zu-

erst eine gewisse Menge des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers ab, verdünne erforderlichen Falls nach Angabe, setze etwas dünnen Stärkekleister und dann unter stetem Umrühren oder Umschwenken so lange von der Jodlösung zu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Man erfährt so die Beziehung zwischen dem Schwefelwasserstoffwasser und der Jodlösung annähernd, aber noch nicht genau. Setzen wir den Fall, wir hätten gebraucht zu 220 CC. des Schwefelwasserstoffwassers 12,0 CC. einer Jodlösung, welche im CC. 0,000918 Grm. Jod enthält*). Man bringe jetzt fast die Menge Jodlösung in den Kolben, welche erforderlich ist, lasse dann das in geeigneter Weise nach Gewicht oder Maass bestimmte oder später zu bestimmende Quantum Schwefelwasserstoffwasser einfliessen**), füge zu der jetzt farblosen Flüssigkeit dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung bis zur Bläuung. Hierdurch vermeidet man den Verlust an Schwefelwasserstoff, der durch Verdunstung und Oxydation stattfindet. — In obigem Falle erforderten 256 CC. Wasser 16,26 CC. Jodlösung, d. i. berechnet auf 220 CC. Wasser 13,9 CC., somit 1,9 CC. mehr, als ohne Anwendung der empfohlenen Vorsicht. — Aber auch jetzt darf man, wenn mit so verdünnter Jodlösung gearbeitet worden ist, den Versuch noch nicht als beendigt ansehen; man muss vielmehr untersuchen, wieviel Jodlösung erforderlich ist, um einem dem angewandten Schwefelwasserstoffwasser gleichen Quantum mit Stärkekleister versetztem schwefelwasserstofffreien Wasser von gleicher Temperatur***) und möglichst ähnlicher Beschaffenheit†) dieselbe Bläuung zu ertheilen, welche man bei dem Versuch hat gelten lassen, und dieses Quantum von dem abziehen, welches bei dem Versuche verbraucht worden ist. So mussten aus diesem Grunde im zuletzt erwähnten Falle von den verbrauchten 16,26 CC. Jodlösung 0,5 CC. abgezogen werden. Operirt man auf diese Weise, so sind die Resultate übereinstimmend und richtig (Analytische Belege Nro. 99).

b. Nach Fr. Mohr, etwas modificirt. Man bringt die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer etwas überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron, deren Gehalt mit Jodlösung festgestellt ist (§. 127. 6. a.), zusammen und fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Man verdünnt auf 300 CC., filtrirt durch ein trockenes Filter, überzeugt sich in einer Probe durch Schwefelwasserstoffwasser, dass die Lösung noch arsenige Säure enthält und bestimmt dann in

*) Ich führe hier die Zahlen an, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers erhielt.

**) Vergl. Analyt. Belege Nr. 99.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 186.

†) In dieser Beziehung empfehle ich für den Fall, dass das schwefelwasserstoffhaltige Wasser doppelt kohlensaures Natron enthält, auch dem zur Gegenprobe dienenden Wasser eine etwa gleiche Menge des Bicarbonates zuzusetzen, weil die Anwesenheit dieses Salzes einen geringen Einfluss auf das Eintreten der Endreation hat.

100 CC., nach Zusatz gepulverten doppelt kohlensauren Natrons, den Rest der arsenigen Säure. Zieht man die zuletzt verbrauchte Jodlösung, nachdem man sie mit 3 multiplicirt hat (weil von den 300 CC. nur 100 dem Versuche unterworfen wurden), von der ab, welche der angewandten arsenigen Säure entspricht, so erhält man die dem vorhandenen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Jodlösung. Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass jetzt 2 Aeq. Jod 3 Aeq. HS entsprechen, denn 1 Aeq. AsO_3 zersetzt einestheils 3 HS zu AsS_3 und 3 HO, anderentheils verlangt es 2 Aeq. Jod, um in Arsensäure überzugehen.

Sehr verdünnte Schwefelwasserstofflösungen können nach diesem Verfahren nicht geprüft werden, da aus solchen das ausgeschiedene Schwefelarsen sich erst nach langer Zeit absetzt, und ein sehr kleiner Theil immer gelöst bleibt*).

c. Man bringt das Schwefelwasserstoffwasser mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron zusammen, fügt Salzsäure zu, lässt absitzen und bestimmt das Schwefelarsen nach §. 127. Resultate bei irgend gehaltreicherem Schwefelwasserstoffwasser genau (Analytische Belege Nro. 99), bei sehr verdünntem dagegen zu niedrig, weil etwas Arsensulfür gelöst bleibt. Bei Analyse des Weilbacher Wassers lieferte mir daher diese Methode nur 0,006621 und 0,006604 pro M., während zu derselben Zeit der Quelle entnommenes Wasser mit Jod titrirt 0,007025 pro M. HS ergeben hatte. — Statt der arsenigen Säure kann man sich zum Fällen auch des Kupferchlorids oder einer Silberlösung bedienen und in dem abfiltrirten Schwefelkupfer den Schwefel als schwefelsauren Baryt (nach §. 148. II.), oder in dem Schwefelsilber das Silber als Chlorsilber bestimmen. Bei Anwendung von Kupferchlorid fallen bei sehr verdünnten Flüssigkeiten die Resultate ebenfalls etwas zu niedrig aus, — ob dies auch bei Silberlösung der Fall, darüber fehlen mir specielle Erfahrungen. Als geeignetste Silberlösung empfiehlt Lyte**) eine Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, die man mit einigen Tropfen Ammon versetzt hat.

Bei Mineralwassern ist die Methode a. immer vorzuziehen, wenn ihre Genauigkeit nicht durch Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt wird.

d. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man ihn, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen handelt, am besten erst durch mehrere U-förmige in den Schenkeln kugelförmig aufgeblasene Röhren (Fig. 75 auf S. 386), welche eine alkalische Auflösung von arsenigsaurem Natron enthalten, dann durch ein auf dem Ausgang der letzten Röhre befestigtes Rohr, welches mit Natronlauge

*) Schwefelwasserstoffwasser, welches im Liter 0,003 HS enthielt, gab mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure erst nach 12 Stunden einen abfiltrirbaren Niederschlag.

**) Compt. rend. 43. 765.

befeuchtete Glasscherben enthält, mischt zuletzt die Flüssigkeiten und verfährt nach b. oder c. — Sollen dagegen kleine Quantitäten Schwefelwasserstoff bestimmt werden, welche in einer grossen Menge von Luft etc. enthalten sind, so lässt man zweckmässig das fragliche Gasgemenge in einzelnen kleinen Blasen eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium passiren, deren Volumen und Jodgehalt bekannt ist und welche sich in einer langen, in schräger Lage befestigten, gegen Sonnenlicht geschützten Glasröhre befindet. Bestimmt man schliesslich das noch vorhandene Jod mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man aus der Differenz die Jodmenge, welche durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt worden ist, also jenem entspricht. Das Volumen des Gasgemenges erfährt man, indem man das Wasser misst, welches aus dem das Gas ansaugenden Aspirator ausgeflossen ist. Die Anordnung der Absorptionsröhre ist dieselbe, welche bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgebildet werden wird. Die das Gas in das Absorptionsrohr einführende dünne Glasröhre darf jedoch bei Schwefelwasserstoffbestimmungen nicht mit einer Kautschukverlängerung versehen werden.

II. Abscheidung und Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen.

A. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure beruhen.

1. Methoden auf trockenem Wege.

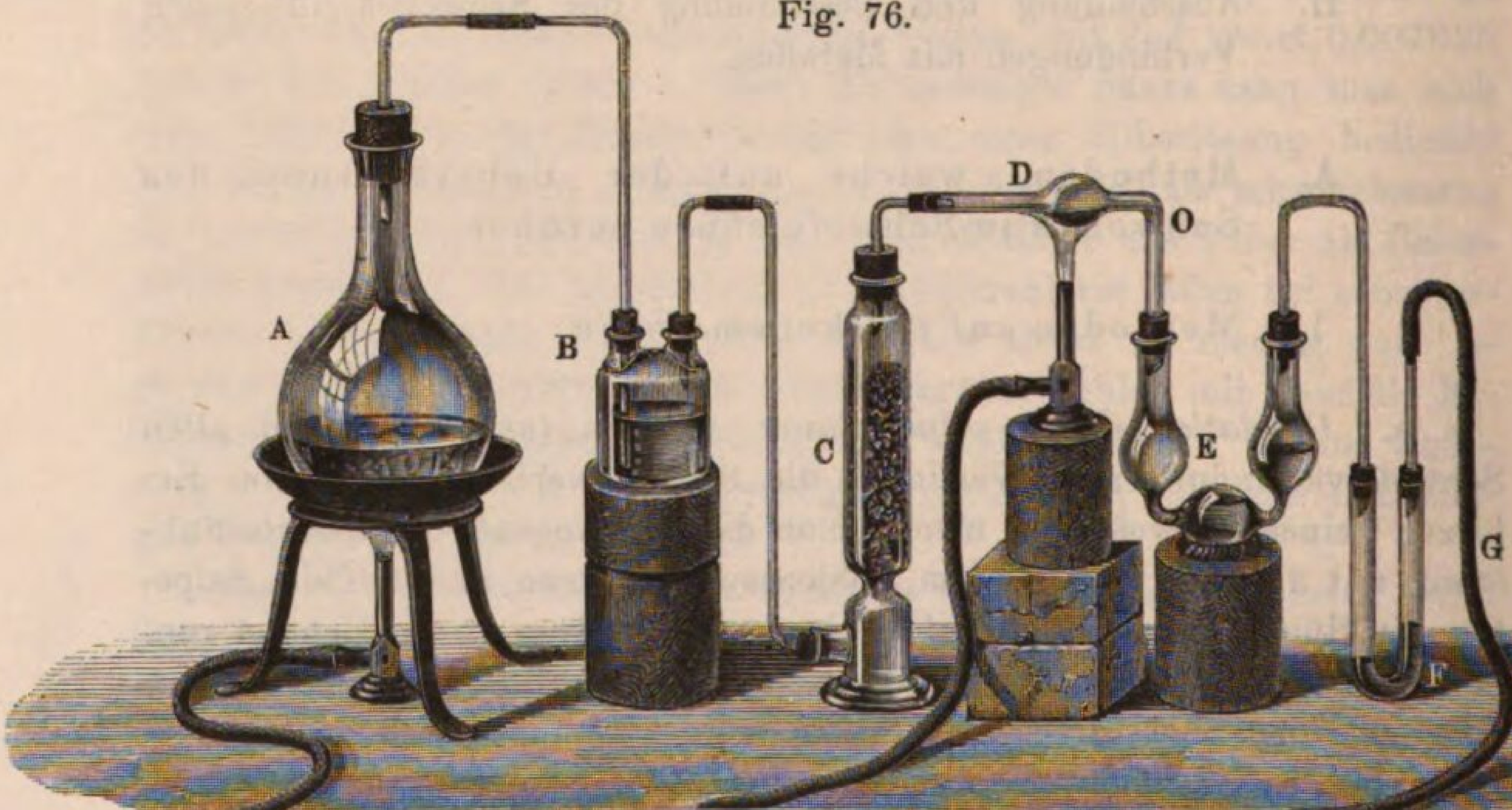
a. *Oxydation durch salpetersaure Alkalien* (anwendbar bei allen Schwefelverbindungen). Verlieren die Schwefelverbindungen beim Erhitzen keinen Schwefel, so mengt man die abgewogene, gepulverte Substanz mit 3 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron und 4 Thln. Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlensaurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Platin- oder auch Porzellantiegel (der aber etwas angegriffen wird) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen, erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat, welches allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthält, die Schwefelsäure nach §. 132. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlensaure Salz bestimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise. — Bei Anwesenheit von Blei leitet man, um die in die alkalische Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, Kohlensäure in die Lösung der Schmelze, bevor man abfiltrirt. — Verlieren dagegen die Schwefelverbindungen beim Erhitzen Schwefel, so mengt man die fein gepulverte Verbindung mit 4 Thln.

kohlensaurem Natron, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem, völlig trockenem Kochsalz und verfährt wie zuvor angegeben.

b. *Oxydation durch chlorsaures Kali.* Die Oxydation von Schwefelmetallen durch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron ist wiederholt empfohlen worden. Sie hat das Angenehme, dass die in der Schmelze befindliche Schwefelsäure sich leichter in reinen schwefelsauren Baryt überführen lässt, als wenn salpetersaure Salze zugegen sind, dagegen das Gefährliche, dass — wenigstens bei den gewöhnlich empfohlenen Verhältnissen: 1 Thl. Schwefelmetall, 3 Thle. chlorsaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron (oder 4 Thle. kohlensaures Natron-Kali) — manche Schwefelmetalle, z. B. Fahlerz, Schwefelantimon, äusserst heftige Explosionen veranlassen*), während dies bei anderen nicht der Fall ist. Auch gelingt bei manchen Schwefelverbindungen, z. B. Eisenkies, Kupferkies (Fr. Mohr), die Aufschliessung nicht vollständig. — Man muss daher mit Anwendung des chlorsauren Kalis in einer wie in der anderen Beziehung sehr vorsichtig sein.

c. *Oxydation durch Chlorgas* (nach Berzelius und H. Rose, namentlich empfehlenswerth für Sulfosalze von complicirterer Zusammensetzung). Man bedient sich des folgenden oder eines ähnlich construirten Apparates:

Fig. 76.



A ist der Chlorentwickelungsapparat **), *B* enthält concentrirte Schwefelsäure, *C* Chlorcalcium. In der Kugelröhre *D* befindet sich die zu

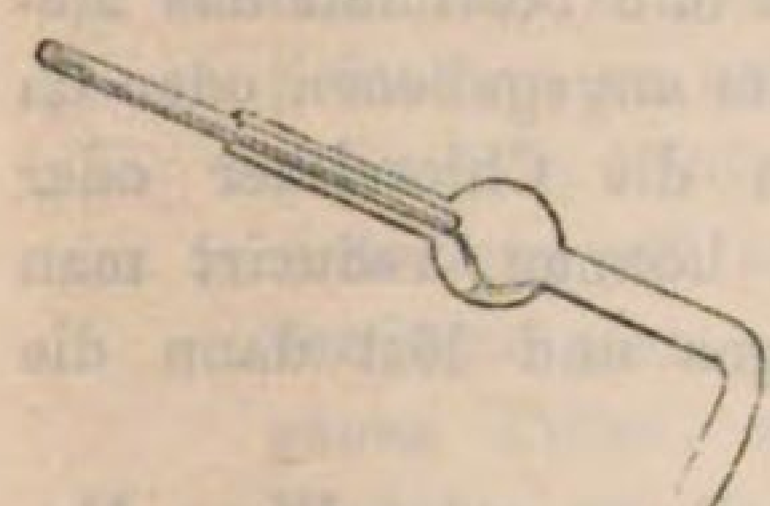
*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 128.

**) 18 Thle. Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem Braunstein vermischt, werden mit einer völlig erkalteten Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser auf einmal übergossen. Nach dem Umschütteln beginnt eine gleichmässige Chlorentwickelung, die — wenn sie abnimmt — durch gelindes Erhitzen beschleunigt wird.

zersetzende abgewogene Schwefelverbindung, *E* ist der Wasser (oder — bei Anwesenheit von Antimon — eine Auflösung von Weinsäure in verdünnter Salzsäure) enthaltende Recipient, *F* ein gleichfalls etwas Wasser enthaltendes U-förmiges Rohr, *G* führt das entweichende Chlor in einen feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon.

Sobald der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel *D*, dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Fig. 77). Wenn der Apparat mit Chlor gefüllt ist, verbindet man *D* mit *C* und lässt nun das Chlor erst in der Kälte auf das Schwefelmetall einwirken. Sobald keine Veränderung mehr stattfindet, und der Recipient *E* ganz mit Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man die Kugel *D* ganz gelinde und sorgt auch, indem man die Röhre *O* warm hält, dass sie sich nicht etwa durch den Sublimat eines flüchtigen Chlormetalls verstopft. — Die Schwefelverbindung wird durch das Chlor völlig zerlegt, die Metalle gehen in Chlormetalle über, welche theils in der Kugel zurückbleiben, theils — sofern sie flüchtig sind, wie Chlorantimon, Chlorarsen, Quecksilberchlorid — in die Vorlage übergehen; der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorschwefel, welcher in den Recipienten *E* fliesst. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure, und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in *E* in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. Die Operation ist beendigt, wenn aus der Kugel nichts mehr — als etwa Eisenchlorid, dessen vollständige Verflüchtigung man nicht abzuwarten braucht — abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Kugelröhre von *D* nach *O* hin und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel und die flüchtigen Chlormetalle nach *E*, mindestens aber an das Ende des Kugelrohres gelangen. Man lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre unter der Biegung bei *O* ab und verschliesst das abgeschnittene, meist einen Theil der flüchtigen Chlorverbindungen enthaltende Ende mit einer hinten zugeschmolzenen, innen befeuchteten Glasröhre, indem man diese darüber stülpt. Man lässt Alles 24 Stunden stehen, damit während dieser Zeit die flüchtigen Chlormetalle Feuchtigkeit anziehen und sich dann in Wasser ohne Erhitzung lösen, löst die in dem abgeschnittenen Röhrenende enthaltenen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure, spült es aus, vereinigt diese Lösung mit dem Inhalte der Röhren *E* und *F*, erwärmt sehr gelinde, bis das freie Chlor verjagt ist, und lässt noch so lange stehen, bis der abgeschiedene Schwefel, welcher anfangs flüssig erscheint, erhärtet ist. Man filtrirt denselben auf einem gewogenen

Fig. 77.



Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Das Filtrat fällt man mit Chlorbaryum (§. 132) und erfährt so auch die Menge des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels. — In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausser dem Chlorbaryumüberschuss die flüchtigen Chlormetalle enthält, scheidet und bestimmt man diese nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Die in der Kugelröhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei) oder man löst sie, im Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt), in Wasser, Salzsäure, Königswasser oder einem anderen geeigneten Mittel und bestimmt das Metall, beziehungsweise die Metalle, nach den bereits angegebenen oder im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Um die Chlorsilber oder Chlorblei enthaltende Kugelröhre zurückwägen zu können, reducirt man die Chlormetalle zweckmässig durch Wasserstoffgas und löst dann die Metalle in Salpetersäure.

d. *Oxydation durch Quecksilberoxyd* (nach Bunsen). Diese Methode, deren Details bei der Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern (§. 188. a. 4.) angegeben werden sollen, eignet sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in flüchtigen Verbindungen, oder in solchen, welche beim Erhitzen Schwefel entweichen lassen.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff abgebende Säuren* *).

α. Man wägt die Schwefelmetalle im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliesst man die Flasche. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht, und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

aa. Aller Schwefel ist oxydirt worden. Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt in der klaren **) Flüssigkeit die gebildete Schwefelsäure nach §. 132. (Man versäume nicht, den Nie-

*) Bei Anwesenheit von Blei, Baryt, Strontian, Kalk, Zinn und Antimon ist die Methode b. der Methode a. vorzuziehen.

**) Klar kann die Flüssigkeit natürlich nur dann sein, wenn die Metalle abwesend sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Sind solche zugegen, so verfahre man nach bb., weil sich dann die vollständige Oxydation des Schwefels weniger sicher erkennen lässt.

derschlag vollständig mit heissem Wasser auszuwaschen und nach dem Wägen zu prüfen, ob durch verdünnte Salzsäure nichts aus dem Niederschlag aufgenommen wird). Die im Filtrat befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden. Hat man irgend viel Salpetersäure angewandt, so verdampfe man deren Ueberschuss nach Zusatz von etwas salpetersaurem Kali, bevor man die Schwefelsäure fällt.

bb. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum. Man fügt in kleinen Portionen chlorsaures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit im Wasserbade. Hierdurch gelingt es häufig, den Schwefel ganz zu lösen. Sollte dies nicht eintreten, und zeigt sich der abgeschiedene Schwefel rein gelb, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war. Bleibt ein fixer Rückstand (gewöhnlich eingesprengter Quarz, Gangart etc., aber möglichenfalls auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt etc.), so ist dessen Gewicht von dem des unreinen Schwefels abzuziehen. In der von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie in aa. und addirt die daraus berechnete Schwefelmenge zu der direct gewogenen. Enthält der beim Glühen des Schwefels gebliebene Rückstand ein unlösliches schwefelsaures Salz, so ist dies nach §. 132 zu zerlegen und auch der darin enthaltene Schwefel zuzuzählen.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das Zufügen von chlorsaurem Kali oder von Chlorwasserstoffsäure nicht räthlich, da Gegenwart von Chlor dessen Bestimmung erschwert.

β. Man mengt das fein gepulverte Schwefelmetall durch Umschütteln in einem trockenen Kolben mit gepulvertem schwefelsäurefreien chlorsauren Kali und fügt mässig concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase oder umgestülpten Kölbchen. Wenn alles chlorsaure Kali zersetzt ist, erwärmt man gelinde, zuletzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Je nachdem aller Schwefel gelöst ist oder nicht, verfährt man sodann nach *α.* aa. oder bb. Dass man im letzten Falle sogleich verdünnt und abfiltrirt, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure und chlorsaurem Kali lässt sich die Oxydation des Schwefels bewirken.

γ. Statt der in *α.* und *β.* genannten Oxydationsmittel wendet man öfters auch nur starkes Königswasser an, doch gelingt dann eine vollständige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure seltener.

b. *Oxydation des Schwefels durch Chlor in alkalischer Lösung*, nach Rivot, Beudant und Daguin*).

Man erhitzt das sehr fein gepulverte Schwefelmetall oder den Rohschwefel (denn auch zur Schwefelbestimmung in solchem eignet sich die Methode) mehrere Stunden lang mit schwefelsäurefreier Kalilauge (wodurch freier Schwefel, sowie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons gelöst werden), und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, welche in Form schwefelsauren Kalis gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (§. 132). Arsen und Antimon gehen als Säuren mit dem Schwefel in die alkalische Lösung über; nicht so vorhandenes Blei, es geht in Hyperoxyd über und bleibt vollständig ungelöst, daher die beschriebene Methode bei Anwesenheit von Schwefelblei besonders zu empfehlen ist. Bei Gegenwart von Schwefeleisen bildet sich erst schwefelsaures Kali und Eisenoxydhydrat, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in eisensaures Kali überzugehen beginnt. Sobald sich daher die Flüssigkeit roth zu färben anfängt, unterbricht man den Chlorstrom und erwärmt — um die Eisensäure zu zerstören — einige Augenblicke mit etwas Quarzpulver.

Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens tritt zuweilen, namentlich bei Anwesenheit von Quarzsand, Eisenkies, Kupferoxyd etc. eine heftige Entwickelung von Sauerstoff ein. Wenn diese Zersetzung beginnt, widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors. Man kann sie jedoch bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen aufs Feinste pulvert.

B. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelmetall beruhen.

a. Zur Bestimmung des Schwefels in den in Wasser löslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden verfährt man, sofern sie überschüssigen Schwefel nicht enthalten, am besten nach §. 148. I. b. oder c. — Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder — wenn nur Alkalimetalle zugegen sind — auch wohl durch Glühen mit 5 Thln. Chlorammonium in einem Porzellantiegel zerlegt. — (Enthalten die genannten Verbindungen überschüssigen Schwefel, so oxydirt man zum Behufe der Schwefelbestimmung entweder durch Chlor in alkalischer Lösung oder man verfährt nach B. c. oder nach C.; — enthalten sie unterschwefligsaures oder schwefligsaures Salz, so verfährt man nach §. 168.

b. Auch direct kann man den in alkalischen Flüssigkeiten als Einfach-Schwefelmetall oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall enthaltenen

*) Compt. rend. 1835. 855. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 134.

Schwefel titriren, und zwar entweder mittelst einer ammoniakalischen Zinklösung oder mit einer ammoniakalischen Silberlösung von bekanntem Titre. Man setzt von jener so lange zu der Schwefelalkalimetalllösung, bis ein Tropfen alkalischer Bleilösung*) und ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, neben einander auf Filtrirpapier gebracht, an der Durchdringungsstelle keine schwarze Linie mehr erzeugen (Fr. Mohr**); oder von dieser zu der mit Ammon versetzten und erhitzten Flüssigkeit, bis weitere Silberlösung in einer abfiltrirten Probe nur noch eine schwache Trübung erzeugt (Lestelle). Die Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, z. B. zur Bestimmung des Schwefelnatriums in Sodalauge etc.

c. Lässt sich aus Schwefelmetallen durch Erhitzen mit Salzsäure aller Schwefel als Schwefelwasserstoff austreiben, so kann man die Substanz in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung und zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffs erhitzen und letzteren nach §. 148. I. d. mittelst einer Auflösung von arsenigsaurem Natron bestimmen. — Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so empfiehlt sich zur Entbindung des Schwefelwasserstoffs der Apparat, welcher auf Seite 368, als zur Austreibung der Kohlensäure dienlich, abgebildet und beschrieben ist. — Bei Polysulfureten ist der in dem Entwickelungskolben abgeschiedene Schwefel abzufiltriren und zu wägen.

C. Methode, welche auf der Abscheidung und Wägung des Schwefels beruht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern (alkalischen Polysulfureten) bedient man sich nach M. Mortreux***) zweckmässig des folgenden Verfahrens. Man extrahirt 10 Grm. mit ausgekochtem Wasser, erhöht das Filtrat durch Auswaschen auf 100 Grm. oder CC. und bringt 10 Grm. oder CC., welche alsdann den löslichen Theil von 1 Grm. Substanz enthalten, in eine mit einem Glashahn versehene, 40 bis 45 CC. fassende Bürette, deren unterer Auslauf schräg abgeschnitten und eng ist. Man fügt jetzt, unter zeitweisem Umschütteln der verstopften Bürette, eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (1 Thl. Jod, 1 Thl. Jodkalium, 5 Thle. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit eben ganz entfärbt ist, und eine Probe ein mit Eisenvitriollösung getränktes und getrocknetes Papier nicht mehr bräunt. Nachdem man nun 8 bis 10 CC. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hat, verstopft man, drückt mit dem Finger auf den Stopfen und schüttelt. Man hält jetzt die Bürette eine Zeit lang verkehrt, dreht sie dann um, lässt die Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff fast ganz in ein gewogenes Schälchen abfliessen, bringt eine neue

*) Aus Bleizucker, weinsteinsaurem Natronkali und Natronlauge durch Erhitzen zu bereiten. — **) Lehrbuch der Titrirmethode, 2te Aufl. 379.
***) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 390.

Portion Schwefelkohlenstoff in die Bürette, mischt, lässt den Schwefelkohlenstoff wieder in das Schälchen ablaufen und wiederholt endlich diese Operation noch einmal. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wägt man den zurückbleibenden Schwefel.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

1. Salpetersäure.

I. Bestimmung.

Wenn man freie Salpetersäure in einer Lösung hat, welche keine andere Säure enthält, so bestimmt man dieselbe am einfachsten maassanalytisch, indem man sie mit einer verdünnten Natronlauge von bekanntem Gehalt neutralisirt (vergl. den speciellen Theil, Abschnitt Acidimetrie). — Auch folgende Methode führt zum Ziel. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft die Lösung langsam an der Luft bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt die nicht mehr alkalische Lösung, wäscht den durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Ueberschuss des Barytwassers gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 101 und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Endlich lässt sich freie Salpetersäure auch in der Art auf einfache Weise bestimmen, dass man sie mit Ammon übersättigt, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne verdampft und den bei 110 bis 120° C. getrockneten Rückstand (NH_4O, NO_5) wägt (Schaffgotsch).

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Salpetersäure.

Die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist eine wichtige und zuweilen schwierige Aufgabe. Mit ihrer Lösung haben sich in neuerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Ich muss von vornherein rathen, die Methode, welche man bei einer Untersuchung zu wählen gedenkt, vorerst an abgewogenen Mengen eines reinen salpetersauren Salzes wiederholt zu prüfen, auf dass man das Verfahren genau kennen lerne und sich zunächst die Geschicklichkeit erwerbe, ohne welche bei den zum Theil complicirten Methoden ein Gelingen nicht erwartet werden kann. Bei der grossen Zahl von Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, muss ich mich darauf beschränken, die einfachsten und besten anzuführen.

a. *Methoden, welche auf der Verflüchtigung der Salpetersäure auf trockenem Wege beruhen.*

α. In Salzen, welche schwere Metalloxyde oder Erden enthalten, kann die Bestimmung der Salpetersäure durch blosses Glühen der wasserfreien Verbindungen bewerkstelligt werden. Ist man sicher, dass die Oxyde in dem Zustande zurückbleiben, in welchem sie in dem zersetzten Salze enthalten waren, so gibt der Gewichtsverlust geradezu den Gehalt an Salpetersäure an.

β. Liegen salpetersaure Salze vor, deren Glührückstände keine constante Zusammensetzung haben, oder bei deren Glühen die Tiegel stark angegriffen werden (salpetersaure Alkalien, salpetersaure alkalische Erden), so schmelzt man die wasserfreie, auch von organischen und sonstigen flüchtigen Körpern freie Substanz mit einem nicht flüchtigen Schmelzmittel und bestimmt die Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust. Als Schmelzmittel sind vorgeschlagen worden: Boraxglas von v. Schaffgotsch*) (auf 1 Nitrat 3 Thl. Boraxglas), saures chromsaures Kali von Persoz**) (auf 1 Nitrat etwa 2 Thl. saures chromsaures Kali) und Kieselsäure von Reich***). Alle drei liefern befriedigende Resultate, wenn die Versuche mit genauer Kenntniss und sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Schmelzmittel angestellt werden†). Am meisten empfiehlt sich (weil sich das Schmelzmittel leicht beschaffen lässt, und die Ausführung am leichtesten und sichersten gelingt) die Kieselsäure. — Ich beschreibe die Methode im Folgenden in ihrer Anwendung auf Kali- oder Natron-Salpeter.

Man schmelzt denselben bei niederer Temperatur, giesst ihn in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert und trocknet das Pulver vor dem Abwägen nochmals scharf. Man bringt jetzt in einen Platintiegel 2 bis 3 Grm. Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des nach Angabe vorbereiteten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist. — Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich der gesuchten Menge Salpetersäure. — Schwefelsaure Salze oder Chloralkalimetalle werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so können sich letztere verflüchtigen. Die Einwirkung reducirender Gase ist zu vermeiden. Die Beleganalysen, welche Reich a. a. O. mittheilt, sowie in meinem

*) Poggend. Annal. 57. 260.

**) Répertoire de Chim. appliquée 1861. 253. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 85.

***) Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift 1861. Nr. 21. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 86.

†) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 181.

Laboratorium ausgeführte Analysen*) gaben sehr befriedigende Resultate.

b. *Methode, welche auf dem Abdestilliren des Salpetersäurehydrats beruht.*

Durch Destillation salpetersaurer Salze mit mässig verdünnter Schwefelsäure lassen sich alle salpetersauren Salze zersetzen. Das in die Vorlage übergehende Salpetersäurehydrat lässt sich dann nach I. maassanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmen. Dieses schon von Gladstone**) empfohlene Verfahren ist neuerdings von H. Rose und Finkener***) sorgfältig studirt worden. Um genaue Resultate zu erhalten, destillirt man 1 bis 2 Grm. des salpetersauren Salzes mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser. Auf 1 Grm. Salpeter nehme man 5 CC. Schwefelsäure und 10 CC. Wasser. Die Destillation geschieht entweder unter Anwendung eines Thermometers bei 160⁰ bis 170⁰ C. im Paraffin- oder Sandbad (Zeitdauer der Destillation bei 1 bis 2 Grm. Salpeter 3 bis 4 Stunden) oder im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Wasserbades. Letzteres Verfahren ist das bessere. — Zu ersterem verbindet man den ausgezogenen und abwärts gebogenen Hals der tubulirten Retorte mit einer U-förmigen Röhre mit kugelförmigen Erweiterungen, so unten wie an den Schenkeln. Diese Vorlage enthält eine abgemessene Menge Normal-Natron- oder Kalilauge (§. 215). — Die Destillation im luftleeren Raum lässt sich, ohne Anwendung einer Luftpumpe, nach Finkener also ausführen: Man bringt die abgemessene Menge von Wasser und concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte und die erforderliche Menge titrirter Kali- oder Natronlösung, die man bis zu 30 CC. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 CC. Inhalt. Darauf verbindet man mittelst einer Kautschukröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dass die ausgezogene Spitze der Retorte bis nahe in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe dann sofort luftdicht und entfernt zugleich die Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben abgekühlt wird. Die Menge der übergegangenen Salpetersäure wird schliesslich durch Rücktitrirung des noch freien Alkalis gefunden. Fürchtet man, durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure in die Vorlage getrieben zu haben, so kann man durch Erhitzung des Kolbens und Abkühlung der Retorte Wasser in diese destilliren, worauf

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 184.
**) Journ. f. prakt. Chem. 64. 442.
***) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 309.

dann die Destillation aus der Retorte noch einmal wiederholt wird. Das so erhaltene Destillat ist stets frei von Schwefelsäure, daher die Resultate sehr genau. Die Base bleibt als schwefelsaures Salz in der Retorte. Bei Anwesenheit von Chlormetall setzt man dem Inhalte der Retorte eine zur Zersetzung des Chlormetalles genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds oder — wenn viel Chlormetall zugegen ist — feuchten Silberoxydes zu. Man erhält alsdann die Salpetersäure gänzlich frei von Chlor.

c. *Methoden, welche auf der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Alkalien und alkalische Erden beruhen.*

α. Salpetersaure Salze, deren Basen durch ätzende oder kohlensaure Alkalien vollständig abgeschieden werden, kann man — vorausgesetzt, dass sich basische Salze nicht mit niederschlagen — einfach in der Weise analysiren, dass man sie mit einer überschüssigen Menge einer titrirten Lösung von Kali oder Natron oder auch von kohlensaurem Alkali kocht. Nach dem Erkalten verdünnt man auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ Liter, mischt, lässt absitzen, zieht einen Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit ab, bestimmt darin das noch freie Alkali und erfährt, nach Berechnung vom Theil aufs Ganze, die Menge des durch Salpetersäure gebundenen. Dieses Verfahren wurde von Langer und Wawnikiewicz*) angewandt, war aber schon früher genau bekannt**). Hayes erhielt mittelst desselben bei salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Wismuthoxyd gute, bei Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch kohlensaures Natron minder gute Resultate***).

β. In salpetersauren Salzen, deren Basen durch Baryt- oder Kalkhydrat oder durch die kohlensauren Salze der genannten Basen (oder auch durch Schwefelbaryum) gefällt werden, kann man die Salpetersäure mit grosser Genauigkeit in der Art bestimmen, dass man nach geschehener Ausfällung in der Kälte oder Hitze filtrirt, durch das Filtrat erforderlichen Falles Kohlensäure leitet, bis aller Baryt ausgefällt ist, erhitzt, filtrirt und im Filtrat den Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt. 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Salpetersäure.

d. *Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.*

α. Die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenchlorür ist zuerst von Pelouze†) zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema: $6\,FeCl + KO, NO_5 + 4\,HCl = 4\,HO + KCl + 3\,Fe_2Cl_3 + NO_2$.

Pelouze benutzt diese Grundlage in der Art, dass er eine überschüssige bekannte Menge Eisenchlorür anwendet und den noch vorhandenen Rest mit Chamäleon bestimmt. Seine die Ausführung betreffende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 230.

**) Vergl. meine Anleit. zur quant. Analyse, 4te Aufl. §. 149. II. e.

***) H. Rose, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 306.

†) Journ. f. prakt. Chem. 40. 324.

Vorschrift, welche ich in der Anmerkung mittheile*), gibt zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, die sich kritisch mit der Methode beschäftigt haben, vergl. Fr. Mohr**), Abel und Bloxam***). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche bestätigten es mir.

Als Gründe der mangelhaften Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydulgehalte entspricht; nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat; bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschuss an Eisenchlorür zu besorgen.

d. Wohl auch dann und wann Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen; namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

Es ist mir gelungen, die Ausführung so zu modificiren, dass alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas oder reines kohlensaures Gas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome, beziehungsweise Kohlensäurestrome, erkalten,

*) Man löst 2 Grm. Clavierdraht in 80 bis 100 CC. reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen in einem etwa 150 CC. fassenden Kolben auf, der durch einen eine eingepasste Glasröhre enthaltenden Stopfen verschlossen ist, bringt dann 1,2 Grm. des zu prüfenden salpetersauren Kalis oder eine äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, rasch zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man die wieder hell gewordene Flüssigkeit in einen grösseren Kolben, verdünnt mit Wasser stark und verfährt nach §. 112. 2. a.

**) Lehrbuch der Titrirmethode. I. 216.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. p. 97, — auch Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

verstärke den Gasstrom und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, auf dass nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Gasstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung. — 168 Eisen, welche durch die Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid verwandelt worden sind, entsprechen 54 Salpetersäure. Meine, Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 217, mitgetheilten Versuche lieferten, bei Bestimmung der Salpetersäure in reinem Salpeter, 100,1 — 100,03 — 100,03 und 100,5 statt 100.

Bei Titrirung einer Salzsäure enthaltenden Eisenoxydullösung mit Chamäleonlösung erhält man nur dann richtige Resultate, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauch der Chamäleonlösung dieselben Verhältnisse in Betreff des Salzsäuregehaltes, des Verdünnungsgrades und der Temperatur obwalten, und zwar deshalb, weil neben der eigentlichen Reaction ($10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$) eine Nebenreaction ($7\,HCl + Mn_2O_7 = 5\,Cl + 2\,MnCl + 7\,HO$) hergeht, eine Einwirkung der Uebermangansäure auf Salzsäure, in Folge welcher etwas Chlor frei wird. Dieses Chlor wirkt bei grosser Verdünnung nicht mehr oxydirend auf Eisenoxydul, sondern es tritt ein Zustand des Gleichgewichts in der Eisenoxydul, Chlor und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ein, welcher sich ändert durch Hinzubringen einer weiteren Menge jedes einzelnen Körpers, der sich also auch in verschiedener Weise geltend macht, wenn von Anfang an die Menge der Salzsäure eine verschiedene war (Löwenthal und Lenssen*). — Da es aber schwierig ist, die obige Bedingung richtiger Resultate einzuhalten, so verfährt man bei Titrirung salzsäurehaltiger Lösungen (bei salzsäurefreien, schwefelsäurehaltigen braucht man an dem gewöhnlichen Verfahren [S. 229] nichts zu ändern) nach der folgenden Methode:

Man stellt den Titre der Chamäleonlösung mittelst in verdünnter Schwefelsäure gelösten Eisens fest, bringt die zu prüfende, das Eisen als

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 329.

Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $^1/_4$ Liter, fügt zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers 50 CC. der Eisenoxydullösung, titrirt mit Chamäleon, gibt wieder 50 CC. der Eisenlösung zu, titrirt neuerdings, setzt wieder 50 CC. zu etc. und lässt erst die bei der dritten und vierten Titrirung erhaltenen Zahlen, welche constant sind (während die bei der ersten und zuweilen auch noch bei der zweiten Portion erhaltenen Zahlen differiren), gelten. Vom Theil aufs Ganze berechnet geben sie die dem Eisenoxydulgehalt proportionale Menge Chamäleonlösung genau an.

β. Seit man das Eisenoxyd mit Genauigkeit direct zu titriren gelernt hat, ist es in der Regel bequemer und genauer, nicht (wie bei *α.*) das nach Einwirkung der Salpetersäure unoxydirt gebliebene Eisenoxydul, sondern, wie dies zuerst C. D. Braun*) vorgeschlagen und ausgeführt hat, das entstandene Eisenchlorid zu bestimmen.

Die folgende Art der Ausführung empfehle ich als die beste: Man gebraucht ausser den Erfordernissen zur Titrirung des Eisenchlorids mittelst Zinnchlorürs**) (S. 242) eine saure Eisenoxydullösung, welche man zweckmässig bereitet, indem man 100 Grm. möglichst oxydfreien Eisenvitriol in Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht zu 500 CC. löst. Da jedoch diese Lösung nicht leicht ganz oxydfrei zu erhalten ist, so bestimme man in 50 CC. den geringen Gehalt an Oxyd mit Zinnchlorür (Seite 242).

Man bringt das abgewogene salpetersaure Salz sammt 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung (oder je nach Umständen mehr oder weniger) in einen langhalsigen Kolben, auf welchen ein doppelt durchbohrter Pfropf passt. Derselbe trägt zwei Glasröhren, von denen die eine fast in den Bauch des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch erstere ein, erhitzt sodann, und zwar anfangs gelinde, allmählich zum Sieden, bis die Flüssigkeit die schwärzliche Farbe verloren und die reine Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und bis das austretende Gas einen frisch mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen (ungetrockneten) Papierstreifen nicht mehr bläut. Man nimmt jetzt den Pfropf mit den Röhren weg, spült die längere nöthigenfalls ab und bestimmt nach Verdünnen des Rückstandes mit dem gleichen oder doppelten Volum Wasser, das Eisenchlorid nach Seite 242. Das Erkalten zum Behufe der Titrirung des kleinen Zinnchlorürüberschusses mit Jodlösung lässt man zweckmässig im Kohlensäurestrom geschehen. — Von der verbrauchten Zinnchlorürlösung zieht man erstens den kleinen Ueberschuss ab, den man mit Jodlösung ermittelt hat, zweitens die kleine Menge, welche dem in den 50 CC. verwendeter Eisenoxydullösung ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

**) Bewahrt man das Zinnchlorür in der Seite 397 in der Anmerkung beschriebenen Flasche auf, so ändert sich der Titre desselben nicht (Zeitschrift für analyt. Chem. 2. 57).

haltenen Oxyd entspricht. Der Rest gibt das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen und, wenn man dies mit 0,32143 multiplicirt, die Salpetersäure an. Die genannte Zahl folgt aus der Gleichung 6 Aeq. Fe (168) : 1 Aeq. NO_5 (54) = das als Oxyd vorhandene Eisen : x.

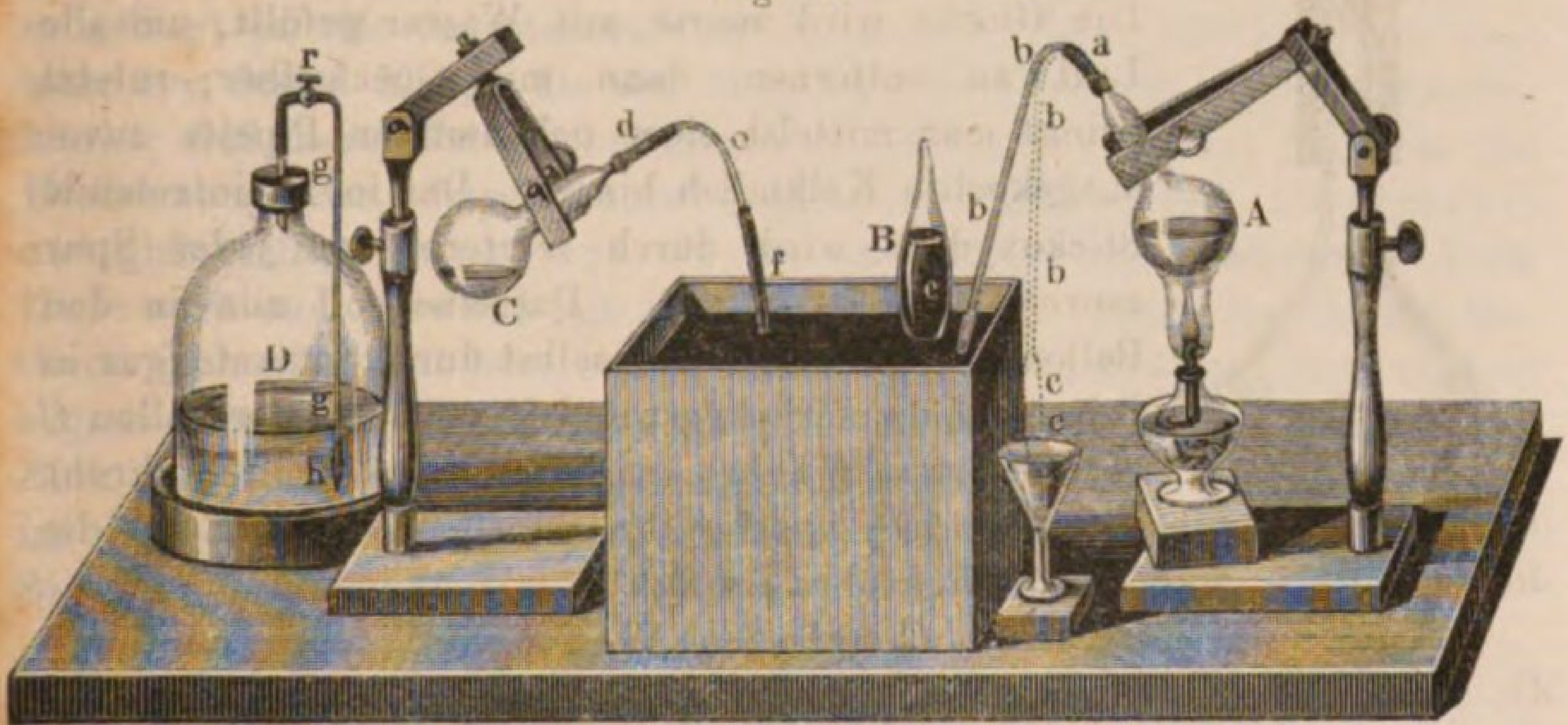
Man erkennt, dass man am besten ein für alle Mal den bekannten Eisengehalt der zur Titrestellung des Zinnchlorürs dienenden Eisenchloridlösung mit obiger Zahl multiplicirt und das Product als die 10 CC. Eisenchloridlösung entsprechende Salpetersäure-Zahl auf der Flasche notirt. — Resultate durchaus befriedigend *).

γ. Nach Schlösing **).

Die folgende Methode, welche von Schlösing namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Taback gebraucht worden ist, kann — und dies ist ein sehr wichtiger Umstand — auch bei Anwesenheit organischer Stoffe angewandt werden. Dieselbe ist kein Vorschlag, sondern eine durch vielfältige Versuche bewährte Methode.

Sie erfordert den in Fig. 78 dargestellten Apparat.

Fig. 78.



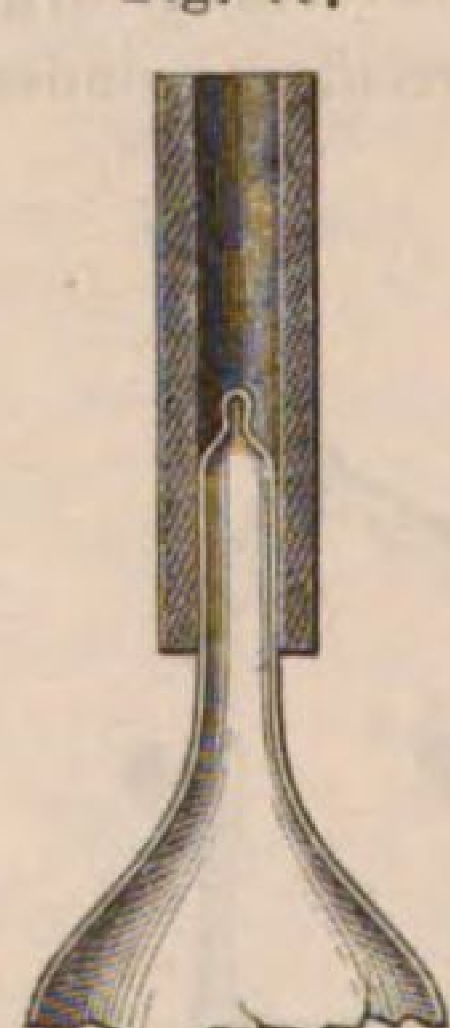
Man bringt das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 10 Cm. lange enge Kautschukröhre. — Man kocht die Lösung des Salzes, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft aus *A* und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 38.

**) Annal. de Chim. 3. sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. für prakt. Chem. 62. 142.

und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch drei- bis viermal Salzsäure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre, was unerlässlich nothwendig ist, ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem eisernen Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. — Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. In etwa 8 Minuten ist die Reaction gewöhnlich beendet; ist dies der Fall, so nimmt man *c* unter *B* weg. — *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte kleine Glocke. Sie muss das drei- bis vierfache Volumen des aufzufangenden Gases fassen; bei stürmischer Gasentwickelung wird es zuweilen nöthig, sie zur besseren Abkühlung der Dämpfe in der Wanne unterzutauchen. Der obere Theil von *B* ist so ausgezogen wie es Fig. 79 darstellt, auf dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Die Glocke wird zuerst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man mittelst einer gekrümmten Pipette zuvor ausgekochte Kalkmilch hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe soll nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst durch Sauerstoffgas in Salpetersäure zurückverwandelt werden. Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, welches an seinem anderen Ende die dünne, 10 Cm. lange Kautschukröhre *f* trägt.

Fig. 79.



Man erhitzt jetzt das in *C* enthaltene Wasser zum Kochen, bis durch die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Ballon und den Röhren ausgetrieben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, welche man mit dem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig die kleine Menge in der Spitze haftender Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Geht dies zu schnell, so drückt man *f* mit den Fingern zusammen. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *f* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters *D*, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und

lässt auf diese Weise Sauerstoff nach C treten. Sobald der Zweck erreicht, schliesst man r, trennt h und f, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die regenerirte freie Salpetersäure mittelst ganz verdünnter Natronlauge (§. 215).

Das Gelingen der Methode ist wesentlich bedingt durch vollständiges Austreiben der Luft aus A und C. Die Versuche, welche Schlösing als Belege ausgeführt hat (und ebenso die in meinem Laboratorium bei Prüfung der Methode erhaltenen Resultate*) sind in hohem Grade befriedigend. Bei kleinen Salpetersäuremengen ist es vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (unter 0,010 Grm.) wendet Schlösing einen etwas abweichenden Apparat an, in Betreff dessen ich auf die Originalabhandlung verweisen muss.

e. *Methoden, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.*

Erhitzt man ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im status nascens in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen**), so dass man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit ableiten kann. Auf dieses Princip hat zuerst Fr. Schulze***) eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet, bald darauf Harcourt†) und gleichzeitig Siewert††). Schulze reducirt mit platinirtem Zink, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile. Letzterer hat die Methode auch (aber bis jetzt noch ohne befriedigende Erfolge) zur Analyse organischer Nitroproducte zu benutzen versucht. — Die Anwendung von Zink und Eisen scheint die günstigsten Resultate zu geben, weshalb ich im Folgenden zuerst das Verfahren von Harcourt, dann das von Siewert beschreibe.

Harcourt bedient sich des in Fig. 80 (a. f. S.) dargestellten Apparates, dessen Einrichtung ohne Weiteres verständlich ist. Man beginnt damit, das Rohr e in verticale Lage zu bringen, indem man es in der Tubulatur um einen Halbkreis dreht, lässt alsdann aus der Bürette eine zur Bindung des Ammoniaks mehr als genügende Menge titrirter Säure nach d fliessen, bringt etwas Lackmustinctur hinzu, dreht die Röhre e horizontal und lässt auch in ihre Kugeln aus der Bürette etwas titrirte Säure fliessen. Nunmehr nimmt man die Flasche a weg, während ihre Röhre samm Pfropf, sowie die etwas Wasser enthaltende kleine Kochflasche b auf dem Sandbade in unveränderter Stellung bleiben, und bringt in a un-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 39.

**) In saurer Lösung gelingt die Ueberführung auch, aber nicht vollständig. L. Gmelin, Martin.

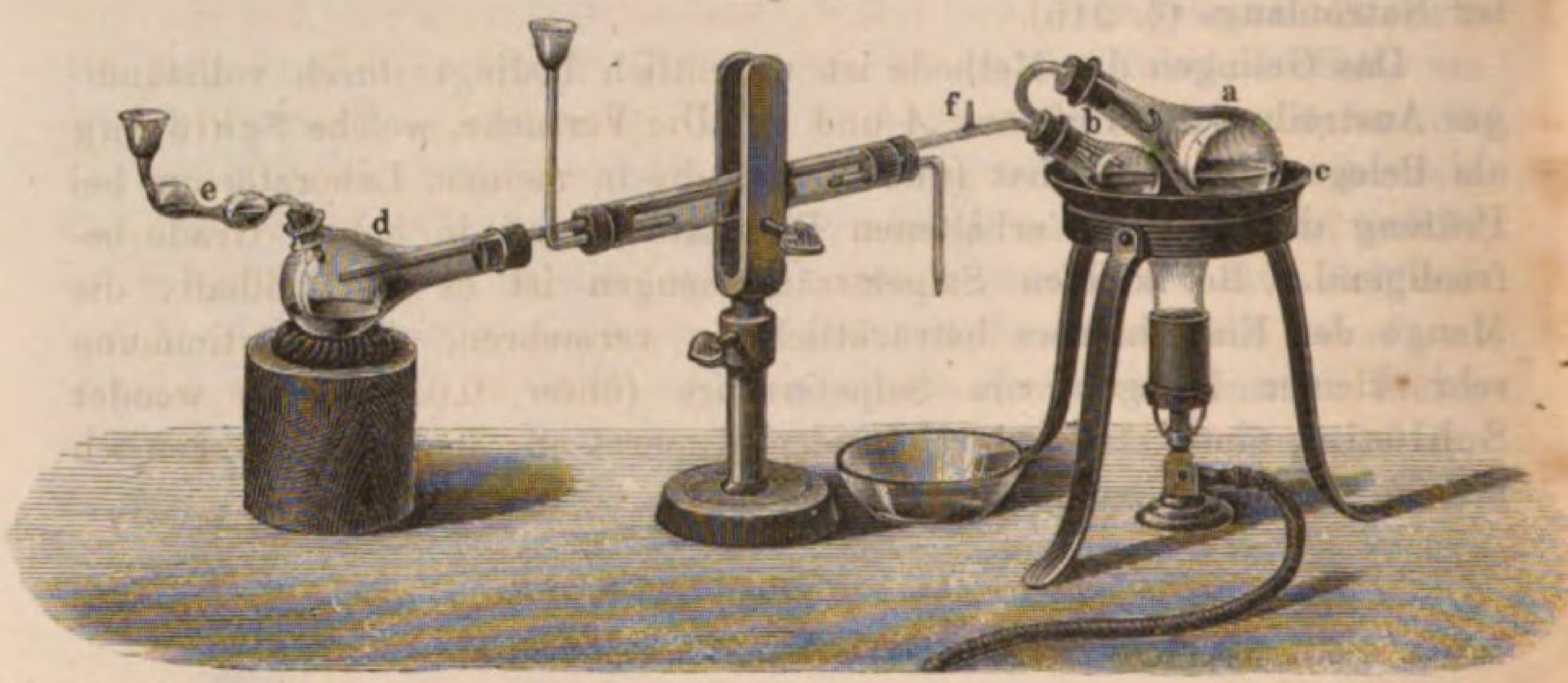
***) Chem. Centralblatt 1861. 657 u. 833.

†) Journ. of the Chem. Soc. XV. 385 u. Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 14.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125. 293.

gefähr 50 Grm. fein granulirtes Zink und etwa 25 Grm. Eisenfeile, welche durch Sieben und darauf folgendes Glühen in einem verschlossenen Tie-

Fig. 80.



gel gereinigt worden ist, dann fügt man das abgewogene salpetersaure Salz (z. B. 0,5 Salpeter), 20 CC. Wasser und 20 CC. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht zu. — Jetzt wird der Theil des Sandbades *c*, welcher sich unter *a* befindet, erhitzt, bis der Inhalt von *a* ins Kochen kommt. Wenn die Luft- und Wasserstoffblasen die Flüssigkeit in *e* ruhig passiren, ist ein Ammoniakverlust nicht zu befürchten. Sobald die Destillation begonnen hat, stellt man die Lampe so, dass auch das Wasser in dem Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt, und die Spuren Kali, welche aus *a* übergehen, werden in *b* vollständig zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist zur weiteren Sicherheit ausgezogen und zu einem Haken aufgebogen. Die Destillation erfordert 1 bis 2 Stunden. Dieselbe kann beendigt werden, wenn Wasserstoff, welcher beim Concentrirterwerden der Kalilauge in grösserer Menge entbunden wird, die Kugelröhre *e* 5 bis 10 Minuten lang gleichmässig passirt hat. Sobald die Flüssigkeit in *e* beim Erkalten des Apparates nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man den Kautschukstopfen von dem kleinen Tubulus *f* weg und lässt einen Strahl Wasser durch das Kühlrohr fliessen, um aus diesem die letzten Spuren Ammon sicher in die Vorlage zu bringen. Man gibt jetzt der Röhre *e* durch Umdrehen eine verticale Lage, spült sie mit Wasser aus, nimmt sie weg und verschliesst den Tubus der Vorlage durch einen Pfropf. Nachdem schliesslich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohrs äusserlich abgespült worden, schreitet man zum Titriren der noch freien Säure. — Die in *a* zurückbleibenden Metalle brauchen nur mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser abgespült zu werden, um für eine zweite Bestimmung anwendbar zu sein. Die einmal gebrauchten Metalle entwickeln zwar weit langsamer Wasserstoff, als blankes Zink und frisch geglühtes Eisen, aber die Ammoniakentwickelung erfolgt so

gut mit jenen als mit diesen. Chlormetalle und schwefelsaure Salze sind ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Bleioxyd scheint Zusatz von schwefelsaurem Kali räthlich. Die von Harcourt wie auch die in meinem Laboratorium bei Analyse von salpetersaurem Kali erhaltenen Resultate sind sehr gut.

Siewert wendet auf etwa 1 Grm. Salpeter 4 Grm. Eisen- und 8 bis 10 Grm. Zinkfeile an, ferner 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 specif. Gewicht. Durch die Anwendung des Alkohols wird die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit beseitigt. Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer 300 bis 350 CC. fassenden Kochflasche mit Entwickelungsrohr, welches zu den in Fig. 81 dargestellten, mit einander verbundenen, die titrirte Säure enthaltenden Kölbchen führt. Letztere fassen je 150 bis 200 CC. Die Verbindungsröhre *b* ist an den beiden Enden schief abgeschliffen, *c* dient während der Operation zum Einführen eines Lackmuspapier-Streifens, nach derselben dazu, um die Flüssigkeiten in *B* und *C* beliebig aus einem Kölbchen in das andere überführen zu können. — Nach Zusammenfügung des Apparates kann man die Gasentwickelung sich erst in der Kälte vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach Verlauf einer halben Stunde beginnt das gebildete Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Entwickelungskolben entfernt ist, erhitzt man — um die letzten Spuren Ammoniak auszutreiben — sehr vorsichtig, bis sich Wasserdämpfe im Entwickelungsrohre zeigen, oder man giesst schnell noch ein- oder zweimal 10 bis 15 CC. Alkohol in den Entwickelungskolben nach und destillirt dieselben wieder ab. — Beleganalysen gut.

Fig. 81.



f. *Methoden, bei welchen der Stickstoff der Salpetersäure gasförmig abgeschieden und gemessen wird.*

Sie sind namentlich bei solchen salpetersauren Salzen anwendbar, welche beim Glühen in Oxyd oder Metall und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zerfallen, und kommen auf die Methoden heraus, nach welchen man den Stickstoff organischer Körper als solchen abscheidet und misst, §. 185. Marignac analysirte so die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, — Bromeis nach einer von Bunsen angegebenen Methode das salpetrigsaure etc. Bleioxyd. Sie sind namentlich dann kaum zu entbehren, wenn der Wassergehalt salpetersaurer Salze direct bestimmt werden soll.

§. 150.

2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Freie Chlorsäure, sofern man solche in wässeriger Lösung hätte, liesse sich bestimmen, indem man sie durch nascirenden Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure verwandelt (§. 150. II. c.) und diese nach §. 141 bestimmt, — oder indem man sie mit Natronlauge sättigt, die Flüssigkeit verdampft und mit dem Rückstande nach II. a. oder b. verfährt.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Chlorsäure.

a. Nach Bunsen*). Wirkt erwärmte Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaure Salze ein, so findet eine Reduction der letzteren statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:

$$\begin{matrix} ClO_5 \\ HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 2\,HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 3\,ClO \\ 2\,HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 3\,HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2\,ClO \\ 2\,Cl \\ 3\,HO \end{matrix} \right. \qquad \begin{matrix} ClO_5 \\ 4\,HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} ClO \\ 4\,Cl \\ 4\,HO \end{matrix} \right.$$

$$\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\,HCl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 6\,Cl \\ 5\,HO \end{matrix} \right.$$

Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salze 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 762 in Freiheit gesetztes Jod entsprechen somit 75,46 Chlorsäure. — Die Ausführung des Versuchs geschieht so, wie dies in §. 142. 1. beschrieben wurde.

b. Man erhitzt das abgewogene chlorsaure Salz mit einer überschüssigen Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure und bestimmt das erzeugte Eisenchlorid. Das Verfahren wird nach den §. 149 II. d. *β.* (Seite 426) gegebenen Regeln ausgeführt. 12 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustande des Chlorürs in den des Chlorids übergeführt worden sind, entsprechen 1 Aeq Chlorsäure.

c. Nach F. Sestini**). Man bringt zu der concentrirten wässerigen Lösung des abgewogenen chlorsauren Salzes ein Stückchen Zink und dann etwas reine verdünnte Schwefelsäure und lässt längere Zeit in Berührung

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 282.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 500.

(bei 0,1 Grm. chlorsaurem Kali genügt eine halbe Stunde). Durch den Wasserstoff im status nascens wird die Chlorsäure in Chlorwasserstoff verwandelt, welchen man, nachdem das ungelöste Zink herausgenommen und abgespült ist, nach §. 141. bestimmt. — Will man dabei das maassanalytische Verfahren (§. 141. *b. α.*) anwenden, so fällt man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann das Zink und den Barytüberschuss mit kohlensaurem Natron, filtrirt und neutralisirt, fügt dann chromsaures Kali und endlich Silberlösung zu.

d. Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, indem man das chlorsaure Salz entweder durch sehr vorsichtiges Glühen oder durch Erwärmen mit Salzsäure in Chlormetall überführt.

Die Bestimmung der **unterchlorigen Säure** wird im Artikel Chlorimetrie im speciellen Theile besprochen werden.

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 151.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf dreierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe Analyse, — b. durch indirecte Analyse, — c. durch Differenzbestimmung. — Unter directer Analyse versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Zinn durch Salpetersäure, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt, oder umgekehrt; — zuweilen lässt sich auch ein Körper verflüchtigen, während der andere zurückbleibt, oder auf sonstige Art eine wirkliche Trennung herbeiführen. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewandte. Sie verdient bei freigestellter Wahl meist den Vorzug.

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der neben

einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt sich die Quantität des Kalis oder Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese wägt und die Schwefelsäure darin bestimmt (§. 152. 3.). — Differenzbestimmung endlich findet Statt, wenn man zwei Körper zusammen wägt, dann den einen in geeigneter Weise bestimmt, dessen Gewicht von dem Gewicht der Summe abzieht und so das Gewicht des anderen Körpers findet. — So lässt sich Thonerde neben Eisenoxyd bestimmen, indem man beide wägt, dann das Eisen maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet etc. — Die indirecte Analyse und die Bestimmung aus der Differenz lassen sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil werden sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen sind, lassen sich unmöglich alle vorhersehen; ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufiger vorkommen. — Was die bei indirecten Analysen anzustellenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung „Berechnung der Analysen" angegeben; wo es übrigens zweckmässiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen; erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der anderen (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt; denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer anderen angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der anderen Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung speciellerer Methoden keineswegs gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von mannigfachen Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer anderen bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmässig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn des Analytikers bleibt hier ein weites Feld eingeräumt.

Bei den Basen wie auch bei den Säuren, liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche zu allgemeinen oder speciellen Scheidungen empfohlen worden sind, habe ich — soweit dies thunlich war — die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — Soweit es möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist.

Wo die Genauigkeit der Scheidung sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergibt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen. — Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Da bei der gegenwärtigen Ausbreitung der Chemie fast jeden Tag neue Scheidungsmethoden aller Art angewandt oder vorgeschlagen und bald mit Recht bald mit Unrecht älteren Methoden vorgezogen werden, so erscheint die jetzige Zeit auch in dieser Hinsicht, wie in so mancher anderen, als eine Uebergangsperiode, in der das Neue mit dem Alten, mehr als sonst, kämpft und ringt. Ich führe dies hier an, einmal um die Unmöglichkeit darzuthun, der Angabe dieser Methoden immer schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit beifügen zu können, sodann um darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es gerade in solchen Perioden ist, den Ueberblick nicht zu verlieren. Um letzteren zu erleichtern, habe ich im folgenden Abschnitte die Trennungsmethoden meistens nach ihren wissenschaftlichen Grundlagen geordnet, in der festen Ueberzeugung, dass hierdurch das Studium der Trennungsmethoden wesentlich erleichtert und manche Anregung gegeben werden wird, bereits bekannte Principien auch auf andere Körper anzuwenden oder neue Grundlagen zu erforschen, wo aus den alten nur mangelhafte Methoden hervorgegangen sind. — Um nun durch diese Darstellungsweise den praktischen Gesichtspunkt nicht zu beeinträchtigen, welcher verlangt, dass man leicht und schnell sämmtliche Methoden zu finden vermag, die sich zur Trennung zweier Körper darbieten, habe ich den einzelnen Paragraphen, wo es mir nöthig schien, Uebersichten vorausgeschickt, welche diesem Bedürfnisse, wie ich glaube, vollkommen entsprechen werden, — und um ein möglichst rasches Nachschlagen zu ermöglichen, habe ich in diesem Abschnitte, wie ich es auch in den neueren Auflagen der qualitativen Analyse gethan habe, Randzahlen eingeführt. Auf diese bezie-

hen sich die in den Uebersichten angeführten Zahlen, auch die im Text vorkommenden eingeklammerten, bei denen ein Paragraphenzeichen nicht steht.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem wichtigen Satze, dass **man eine Trennung niemals als gelungen betrachten darf, bevor man sich überzeugt hat, dass die gewogenen Substanzen rein und frei von denen sind, von welchen sie getrennt werden sollten.**

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion*).

§. 152.

Uebersicht:	Kali von Natron 1. 6. —	von Ammon 4. 5.
	Natron von Kali 1. 6. —	von Ammon 3. 4. 5.
	Ammon von Kali 4. 5. —	von Natron 3. 4. 5.
	(Lithion von den anderen Alkalien 7. 8. 9).	

1. *Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Platinchlorid-Chloralkalimetalle in Weingeist beruhen.*

a. Kali von Natron.

Eine unerlässliche Bedingung dieser Methode ist, dass man die bei- 1
den Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blosses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen. Bei salpetersauren Salzen muss das Abdampfen mit Salzsäure 4 bis 6 Mal wiederholt werden, bis das Gewicht der gelinde geglühten Salzmasse nicht mehr abnimmt; bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure führt Abdampfen mit Salzsäure gar nicht zum Ziele. Die Methoden, welche dazu dienen, die Al-

*) In Betreff der Trennung des Cäsiumoxyds und Rubidiumoxyds von den anderen Alkalien verweise ich auf „Analyse der Mineralwasser“ im speciellen Theile.

kalien von den beiden letzten Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 135 und 136. — Wie man bei Gegenwart von Schwefelsäure verfährt, soll — weil dieser Fall oft vorkommt — unten (2) besprochen werden.

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums *) (§§. 97. 98), löst in möglichst wenig Wasser auf, setzt eine wässerige, möglichst neutrale, concentrirte Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne (das Natrium-Platinchlorid darf sein Krystallwasser nicht verlieren), übergiesst den Rückstand mit Weingeist von 76 bis 80 Proc., bedeckt das Becherglas oder die Schale mit einer Glasplatte und lässt einige Sunden stehen, während welchen man von Zeit zu Zeit umrührt. Erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit tief gelb, so war die Menge des Platinchlorids genügend, um alles Kali auszufällen. Man giesst nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit durch das betreffende gewogene Filter ab und betrachtet nun den Niederschlag aufs Genaueste, nöthigenfalls unter dem Mikroskope. Erscheint er als ein schweres, gelbes Pulver (bei genügender Vergrösserung als kleine octaëdrische Krystalle), so ist er reines Kalium-Platinchlorid **). Man bringt dasselbe alsdann, am besten mit Hülfe der davon abfiltrirten Flüssigkeit, aufs Filter, wäscht es mit Weingeist von 76 bis 80 Vol.-Proc. und behandelt überhaupt nach §. 97. — Sieht man dagegen zwischen dem gelben Krystallpulver weisse Salztheilchen (Kochsalz), so hat es an Platinchlorid gefehlt, um das Chlornatrium vollständig in Natrium-Platinchlorid überzuführen. Man versetzt daher den in der Schale befindlichen Niederschlag mit etwas Wasser, bis sich das Chlornatrium gelöst hat, fügt eine neue Portion Platinchlorid hinzu, verdampft fast zur Trockne und verfährt wiederum wie oben. Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kalium-Platinchlorid gefundene Menge des letzteren abzieht.

Um sicher zu sein, dass wirklich alles Kali abgeschieden worden ist, verdampft man zweckmässig das Filtrat unter Zusatz von Wasser, von etwas weiterem Platinchlorid und, wenn wenig Natron vorhanden, von etwas Chlornatrium, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur (G. Bischof) fast zur Trockne und behandelt den Rückstand wie eben angegeben. Dem Weingeist kann man jetzt, um seine lösende Wirkung

*) Ich will hier nicht versäumen, auf eine Sache aufmerksam zu machen, die sich zwar ganz von selbst versteht, aber doch oft nicht hinlänglich beachtet wird; es ist die, dass man Chloralkalimetalle nie als rein und zum Wägen geeignet betrachten darf, wenn man sich nicht überzeugt hat, dass sie sich in Wasser klar lösen, und dass ihre Lösung durch Ammon und kohlensaures Ammon nicht gefällt wird.

**) Zeigen sich dunkel orangegelbe, relativ grosse, tesserale, bei durchfallendem Lichte stets hell erscheinende Kryställchen, so ist das Kalium-Platinchlorid durch Lithium-Platinchlorid verunreinigt (Jenzsch).

auf Kalium-Platinchlorid noch zu verringern, $1/_5$ Aether zusetzen. Bleibt hierbei nochmals Kalium-Platinchlorid ungelöst, so filtrirt man die kleine Menge am besten durch ein besonderes Filterchen ab, bestimmt sie für sich und addirt sie schliesslich zu der Hauptmenge.

Ich halte mehr darauf, das Filtrat dieser Prüfung zu unterwerfen, als es zur Trockne zu bringen, den Rückstand unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom zu glühen, mit Wasser auszuziehen und das in Lösung übergegangene Chlornatrium zu bestimmen, denn diese Bestimmung des Natrons ist doch nur scheinbar eine directe; war das Chlorkalium nicht gehörig abgeschieden, so erhält man die nicht abgeschiedene Menge jetzt natürlicher Weise bei dem Chlornatrium. Letzteres Verfahren liefert daher nur eine Controle darüber, ob bei der Arbeit kein Verlust stattgefunden hat. — Anstatt des angegebenen Verfahrens der directen Natronbestimmung kann man das das Natrium-Platinchlorid enthaltende Filtrat auch unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, das schwefelsaure Natron mit Wasser ausziehen und nach §. 98. 1. bestimmen (A. Mitscherlich).

Enthält die Lösung Schwefelsäure, etwa neben Chlorwasserstoff oder überhaupt neben flüchtigen Säuren, so führt man die Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (§§. 97. 98.) und wägt sie als solche. Dann löst man sie in wenig Wasser und fügt eine alkoholische Lösung von Chlorstrontium mit der Vorsicht zu, das letzteres nur wenig vorwaltet. (Der Weingeistgehalt der Flüssigkeit darf nicht so hoch steigen, dass sich Chlornatrium oder Chlorkalium ausscheiden könnten.) Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauren Strontian (der gewogen werden kann und dann eine genaue Controle der Analyse liefert, vergl. §. 152. 3.) mit schwachem Weingeist aus, so lange dieser, auf einem Uhrglase verdampft, noch einen Rückstand lässt, verdampft das Filtrat, bis aller Weingeist verjagt ist, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verfährt wie eben angegeben. Die kleine Menge überschüssig zugesetzten Chlorstrontiums löst sich so oder als Strontium-Platinchlorid mit dem Natrium-Platinchlorid in Weingeist. 2

Statt dieser Methode, welche ich gewöhnlich gebrauche, lassen sich auch folgende anwenden: Man löst die schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt alkalifreies Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt denselben nach dem Absitzen ab, wäscht ihn aus, leitet in das Filtrat Kohlensäure, um den Barytüberschuss zu fällen, erhitzt zum Kochen, filtrirt den kohlensauren Baryt ab, wäscht ihn aus und verdampft endlich das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne. — Oder man fügt eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Baryt im Ueberschuss, dann Ammon zu und filtrirt ohne zu erwärmen; — oder man löst die gewogenen schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt gelösten essigsauren Baryt in möglichst geringem Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, sättigt vorsichtig mit Salzsäure und

verfährt mit der so erhaltenen Lösung der Chloralkalimetalle nach obiger Angabe. Statt des essigsauren Baryts kann man auch essigsaures Bleioxyd, oder Chlorblei unter Anwendung von Siedhitze nehmen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und das Filtrat, bei Anwendung des essigsauren Bleioxyds unter Zusatz von Salzsäure, zur Trockne verdampfen (L. Smith). — Oder man mengt die schwefelsauren Salze mit Salmiakpulver in einem Tiegel, glüht, fügt einige Tropfen Wasser und neuerdings Salmiak zu, glüht wieder und wiederholt dies, bis keine Gewichtsdifferenz mehr stattfindet (H. Rose). Diese letztere Methode empfehle ich nur für den Fall, dass man mit Chlormetallen zu thun hat, denen verhältnissmässig wenig schwefelsaures Salz beigemischt ist. Sie ist alsdann die bequemste; ein Verlust an Chloralkalimetall ist nicht zu befürchten, sofern man den Rückstand nicht stärker als nöthig erhitzt.

Das Verfahren zur Trennung des Kalis und Natrons, wie ich es oben angegeben habe, liefert nach öfters wiederholten Versuchen immer etwas weniger Kali als wirklich vorhanden ist. Der Verlust beträgt bei gut ausgeführter Trennung höchstens ein Procent des Kalis. Versetzt man die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit Platinchlorid und dann mit ziemlich viel Alkohol, so ist der Verlust nach meinen Erfahrungen gewöhnlich grösser.

b. Ammon von Natron.

Man verfährt genau wie in a. Siehe auch §. 99. 2. Ist auch Kali zugegen, so ist der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag Ammonium-Platinchlorid + Kalium-Platinchlorid. In dem Falle glüht man den gewogenen Niederschlag vorsichtig und hinlänglich lange, aber nicht zu stark, bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, setzt das gelinde Glühen im Wasserstoffstrom oder nach Zusatz von etwas Oxalsäure fort, zieht den Rückstand mit Wasser aus, fügt, wenn man Oxalsäure angewandt hat, einige Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das in die Lösung übergegangene Chlorkalium nach §. 97. 3. Berechnet man es auf Kalium-Platinchlorid und zieht dies von dem Gesammtniederschlage ab, so bleibt das Ammonium-Platinchlorid. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle. — Die Methode kommt, weil die in 2. angegebene genauere Resultate liefert, selten zur Anwendung. 3

2. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit der Ammonsalze oder des Ammoniaks beruhen.*

Ammon von Natron und Kali.

a. *Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche und zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei* 100° *C. von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren* (z. B. die Chlormetalle). 4

Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts gibt die Menge des Ammonsalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr allmählich geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammons Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammons zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann (vergl. §. 97. 98.). Chlorammonium kann nach dieser Methode nicht von schwefelsauren fixen Alkalien getrennt werden, indem es — mit letzteren geglüht — diese theilweise oder ganz in Chlormetalle verwandelt.

b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in* a. 5
angegebenen Bedingungen nicht erfüllt.

Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art abändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammon in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kalis zu verwendende wird gelinde geglüht, bis alles Ammon entfernt ist. Die fixen Alkalien werden je nach Umständen in Chlormetalle oder schwefelsaure Salze verwandelt und nach (1) oder (6) behandelt. — Die Bestimmung des Ammons geschieht in einer anderen Portion nach §. 99. 3.

3. *Indirecte Methoden.*

Solcher lassen sich natürlicher Weise viele denken; man wendet aber 6
in der Regel nur folgende an.

Kali von Natron.

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze oder in Chlormetalle (§§. 97. 98.), wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 132.) oder Chlor (§. 141.) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kalis und Natrons (siehe unten „Berechnung der Analysen" §. 200).

Die indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons ist nur dann anwendbar, wenn Gemenge vorliegen, welche von beiden Basen ziemliche Quantitäten enthalten. In diesem Falle ist sie aber auch sehr empfehlenswerth und namentlich zugleich durch Kürze ausgezeichnet, wenn man in den gewogenen Chlormetallen das Chlor maassanalytisch bestimmt (§. 141. I. b.).

Anhang zur ersten Gruppe: Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien.

Um das Lithion von Kali und Natron zu trennen, kann man 7
ausser indirecten Methoden zwei wirkliche Trennungsmethoden anwenden.

a. Man behandelt die salpetersauren Salze oder die Chlormetalle, nachdem man sie bei 120° C. getrocknet hat, mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers, digerirt unter Umschütteln mindestens 24 Stunden lang (die Salze müssen vollständig zerfallen sein), giesst durch ein Filter ab und zieht den Rückstand noch mehrmals mit kleineren Mengen der Mischung aus. Man bestimmt alsdann einerseits die ungelöst gebliebenen Nitrate oder Chlormetalle das Kaliums und Natriums, — andererseits die Menge des gelösten salpetersauren Lithions oder Chlorlithiums, indem man die Flüssigkeit abdestillirt und den Rückstand in schwefelsaures Salz verwandelt. — Dieses Verfahren lässt leicht einen Ueberschuss an Lithium finden, da auch die Kali- und Natronsalze, namentlich die Chlormetalle, in Aether-Alkohol nicht absolut unlöslich sind. — Gilt es die Analyse recht genau zu machen, so behandelt man das durch Abdestilliren des Aether-Alkohols erhaltene unreine salpetersaure Lithion oder Chlorlithium unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, nochmals mit Aether-Alkohol, fügt den Rückstand zum ersten Hauptrückstand und führt dann erst das salpetersaure Lithion oder Chlorlithium in schwefelsaures Salz über. Sind die Salze, welche mit Aether-Alkohol behandelt werden sollen, geglüht worden, und wäre es auch noch so gelinde, so bildet sich — bei Chlorlithium durch Wassereinwirkung — Aetzlithion und durch Anziehen von Kohlensäure kohlensaures Lithion, daher man alsdann bei der Digestion einige Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, zusetzen muss. Die Trennung der Chloralkalimetalle durch Aether-Weingeist ist zuerst von Rammelsberg*) empfohlen worden.

Liegen schwefelsaure Salze zur Trennung vor, so muss man solche, um sie mit Aether-Alkohol trennen zu können, in Nitrate oder Chlormetalle überführen. Es geschieht dies nach einer der oben (2) empfohlenen Methoden. Anstatt der alkoholischen Lösung von Chlorstrontium kann eine wässerige Lösung von salpetersaurem Strontian unter Zusatz von Alkohol und anstatt des Chlorbleies salpetersaures Bleioxyd angewandt werden. Glühen mit Chlorammonium führt bei schwefelsaurem Lithion nicht zum Ziel.

b. Man wägt die Alkalien zunächst zusammen, am besten in Form 8
schwefelsaurer Salze, und bestimmt alsdann das Lithion als phos-

*) Pogg. Annal. 66. 79.

phorsaures Lithion nach §. 100. Ist die Menge des Lithiums relativ sehr gering, so verwandelt man die gewogenen schwefelsauren Salze erst in Chlormetalle (7), scheidet nach der in §. 100 angegebenen Methode zunächst die Hauptmasse des Kalis und Natrons durch Alkohol ab und bestimmt dann erst das Lithion (Mayer*).

Die Trennung des Lithions von Ammon ist wie die des Kalis 9
und Natrons von Ammon (4) und (5) vorzunehmen.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

I. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 153.

Uebersicht:	Baryt von Kali und Natron	10. 12.	— von Ammon 11.
	Strontian von Kali und Natron	10. 13.	— von Ammon 11.
	Kalk von Kali und Natron	10. 14.	— von Ammon 11.
	Magnesia von Kali und Natron	15.—24.	— von Ammon 11.

A. Allgemeine Methode.

1. Sämmtliche alkalische Erden von Kali und Natron.

Grundlage: Kohlensaures Ammon fällt aus einer Chlorammonium 10
enthaltenden Lösung nur Baryt, Strontian und Kalk sofort.

Man versetzt die Lösung, in welcher die Basen als Chlormetalle gedacht werden, mit soviel Chlorammonium, als nöthig ist, um die Magnesia durch Ammon unfällbar zu machen, verdünnt ziemlich stark, fügt etwas Ammon, dann kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss zu, lässt 2 Stunden an einem gelinde warmen Orte bedeckt stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammon zugefügt hat.

Der Niederschlag enthält den *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, die Lösung die *Magnesia* und die *Alkalien*. So kann man in Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, annehmen. Bei feineren Analysen dagegen hat man zu erwägen, dass die Lösung noch höchst geringe Spuren von Kalk und etwas grössere von Baryt enthält, weil deren kohlensaure Salze in einer Chlorammonium enthalten-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 193.

den Flüssigkeit nicht ganz unlöslich sind, sowie dass der Niederschlag möglichenfalls etwas kohlensaure Ammon-Magnesia enthalten kann.

Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 154, das Filtrat aber versetzt man — bei genauen Analysen — mit 3 oder 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (aber nicht mit viel mehr), später mit oxalsaurem Ammon und lässt wiederum 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und behandelt ihn auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, welche den schwefelsauren Baryt ungelöst lässt, während sich die kleine Menge oxalsauren Kalks löst. Da sich mit letzterem auch etwas oxalsaure Magnesia ausgeschieden haben kann, so versetzt man die salzsaure Lösung mit Ammon, filtrirt nach dem Absitzen ab und vereinigt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Hauptfiltrate.

Die die *Magnesia* und die *Alkalien* enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen in einem bedeckten Tiegel oder einer bedeckten kleinen Schale von Platin oder Porzellan *). — Im Rückstande trennt man die Magnesia von den Alkalien nach einer der in (15) bis (24) angegebenen Methoden.

2. Sämmtliche alkalische Erden von Ammon; — Grundlage und Ausführung wie bei Trennung des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5). 11

B. Speciellere Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Kali und Natron.

1. Baryt von Kali und Natron.

Man fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (§. 101. 1. a.), 12
verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammon (§§. 97. 1. bis 98. 1.). Man trage Sorge, dass die Quantität der zugesetzten Schwefelsäure hinreiche, um auch die Alkalien vollständig in schwefelsaure Salze zu verwandeln.

Diese Methode ist ihrer grösseren Genauigkeit halber der in a. angegebenen vorzuziehen, sobald man Baryt nur von einem der beiden fixen Alkalien zu trennen hat; sind hingegen beide zugegen, so ist die andere insofern bequemer, als man dabei die Alkalien als Chlormetalle erhält.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch 13
Schwefelsäure geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefel-

*) Hierbei wird auch die kleine Menge Schwefelsäure wieder entfernt, welche beim Ausfällen der Barytspuren zugesetzt wurde, indem schwefelsaures Alkali beim Glühen mit viel Salmiak in Chloralkalimetall übergeht.

sauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in (10) beschriebenen nicht vorzuziehen (vergl. §. 102.).

3. **Kalk von Kali und Natron.**

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon (§. 103. 2. b. α.), verdampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Man beachte bei der Bestimmung der Alkalien, dass man den durch Glühen von den Ammonsalzen befreiten Rückstand in Wasser lösen, von dem unlöslichen Rückstande abfiltriren, das Filtrat je nach Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuern und erst dann zur Trockne verdampfen muss, indem oxalsaures Ammon beim Glühen Chloralkalimetalle theilweise zersetzt und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt, sofern nicht viel Salmiak zugegen ist. Resultate noch genauer als nach a. (wenn nicht nach Ausfällung mit kohlensaurem Ammon noch oxalsaures Ammon angewandt worden ist). 14

4. **Magnesia von Kali und Natron** *).

a. *Methoden, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser gründen.*

α. Man stellt eine möglichst neutrale, von Ammonsalzen freie Lösung der Basen dar (ob die Säure Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ist, kommt nicht in Betracht), fügt Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, filtrirt ab und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die Magnesia als Hydrat. Man bestimmt sie entweder nach §. 104. 1. b., oder man löst sie in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und schlägt sie als phosphorsaure Ammon-Magnesia nieder (§. 104. 2.). Die Alkalien, welche sich je nach Umständen als Chlormetalle, salpetersaure Salze oder Aetzalkalien in Lösung befinden, trennt man vom Baryt nach (10) oder (12). Liebig, welcher diese Methode zuerst anwandte, schlug zur Fällung krystallisirtes Schwefelbaryum vor. — Die Methode liefert gute Resultate, ist aber etwas umständlich. 15

β. Man fällt die Lösung mit ein wenig reiner Kalkmilch, kocht, filtrirt, wäscht aus. Im Niederschlage trennt man Kalk und Magnesia, nach (32), im Filtrat Kalk und Alkalien nach (10) oder (14). — Diese Methode wende ich sehr gern an, wenn es sich darum handelt, aus einer Kalk und Alkalien enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia zu entfernen, sofern nur die Alkalien bestimmt werden sollen. 16

γ. Man verdampft die Lösung der Chlormetalle (andere Säuren dürfen nicht zugegen sein) zur Trockne, glüht, sofern Chlorammonium 17

*) Die Methoden a. α. und β. sind auch zur Trennung der Magnesia von Lithion anwendbar.

zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser (worin er sich bis auf etwas ausgeschiedene Magnesia löst), setzt in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verfährt genau nach §. 104. 3. b. — Das Glühen braucht nicht gerade so lange fortgesetzt zu werden, bis auch alles Quecksilberoxyd verjagt ist; man kann vielmehr einen Rest desselben mit der Magnesia abfiltriren und erst beim Glühen dieser verflüchtigen. In der Lösung hat man die Alkalien als Chlormetalle. — Diese von Berzelius angegebene Methode liefert befriedigende Resultate. Man erschwere sich die Arbeit nicht dadurch, dass man mehr Quecksilberoxyd zusetzt als nöthig, und prüfe zuletzt der Vorsicht halber immer die Chloralkalimetalle auf einen Gehalt an Magnesia, von welcher sie in der Regel noch eine Spur enthalten.

δ. Hat man die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt man 18
dazu so viel reine Oxalsäure als nothwendig ist, um mit der Summe der Basen, wenn man diese als Kali betrachtet, vierfach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Chlormagnesium vollständig, die Chloralkalimetalle werden theilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlensaure Alkalien und Magnesia liefern. Man behandelt den Glührückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers, wobei es gleichgültig ist, ob der Niederschlag auf das Filter kommt oder in der Platinschale bleibt. Ist alles Alkalisalz ausgewaschen, so trocknet man das Filter, verbrennt es in der Schale, glüht stark und wägt die Magnesia. Sollte die erhaltene Lösung etwas trübe sein, so verdampft man sie zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt den dann noch bleibenden kleinen Rest der Magnesia ab; schliesslich setzt man zum Filtrat Salzsäure und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle.

Hat man die Basen als schwefelsaure Salze, so fügt man der kochen- 19
den Lösung so lange Chlorbaryum zu, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat mit überschüssiger Oxalsäure ein und verfährt wie in (18). Es bleibt alsdann mit der Magnesia etwas kohlensaurer Baryt ungelöst, welcher nach (27) von ihr zu trennen ist.

Diese Methoden sind von Mitscherlich ermittelt und von Lasch*) 20
beschrieben. Die Resultate sind auch nach meinen Erfahrungen gut, doch prüfe man das gewogene Alkalisalz stets mit phosphorsaurem Natron und Ammon auf Magnesia. Häufig entsteht dadurch ein noch wägbarer Niederschlag, welchen man nicht vernachlässigen darf**).

Die in (18) beschriebene Methode lässt sich mit bestem Erfolge

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 343.

**) Die Methode von Sonnenschein (Kochen der Chlormetalle mit kohlensaurem Silberoxyd) kann ich nicht empfehlen, das Filtrat enthält immer Magnesia, und zwar nicht bloss Spuren.

auch bei den salpetersauren Salzen anwenden und ist für diesen Fall namentlich von Deville*) empfohlen worden. Es entwickelt sich beim Abdampfen kohlensaures und salpetrigsaures Gas.

b. *Methoden, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia durch phosphorsaures (beziehungsweise arsensaures) Ammon gründen.*

Man setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron enthält, überschüssiges Ammon und, wenn solcher nicht schon vorhanden ist, etwas Salmiak und fällt die Magnesia mit reinem phosphorsaurem Ammon, von dem nur ein geringer Ueberschuss zugesetzt wird. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammon befreiten Filtrat schlägt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei nieder. Das überschüssige Bleioxyd entfernt man mit Ammon und kohlensaurem Ammon aus der noch heissen Flüssigkeit und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach §. 97. 98. (O. L. Erdmann**) — Heintz***). — Etwas umständliche aber sehr genaue Methode. Enthält die Lösung viel Salmiak, so ist dieser erst durch Verflüchtigung zu entfernen. 21

Statt mit Bleioxyd kann die überschüssige Phosphorsäure auch mit Silberoxyd entfernt werden. Man verdampft das von der phosphorsauren Ammon-Magnesia getrennte Filtrat zur Trockne, glüht vorsichtig, löst in Wasser und mischt mit salpetersaurem und wenig überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd. Nach dem Abfiltriren entfernt man aus dem Filtrat den Silberüberschuss durch Salzsäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne (Chancel†). Etwas kürzer, aber weniger genau und auch weniger angenehm als durch phosphorsaures Ammon ist die Trennung, wenn man die Magnesia mit arsensaurem Ammon fällt (§. 127. 2.), das Filtrat unter Salmiakzusatz zur Trockne verdampft und den Rückstand unter einem guten Dunstabzuge glüht. Hierbei verflüchtigt sich die überschüssig zugesetzte Arsensäure, während die Alkalien als Chlormetalle (aber stets noch etwas Chlormagnesium enthaltend) zurückbleiben. Eine ähnliche Methode hat auch C. v. Hauer empfohlen††). 22

c. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia als kohlensaure Ammon-Magnesia gründet.*

Man versetzt die ganz concentrirte Lösung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze oder der Chlormetalle mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von $1\frac{1}{2}$fach kohlensaurem Ammon in Wasser und Ammonflüssigkeit (etwa 230 Grm. des Salzes mit 180 CC. Ammonflüssigkeit von 0,92 specif. Gew. und Wasser zu 1 Liter gelöst). Nach 24 Stun- 23

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 17. **) Journ. f. prakt. Chem. 39. 278.
***) Pogg. Annal. 73. 119. †) Compt. rend. 50. 94. ††) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt IV. 863.

den filtrirt man die ausgeschiedene kohlensaure Ammon-Magnesia ($MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4$ aq.) ab, wäscht sie mit der auch zur Fällung benutzten Lösung von ätzendem und kohlensaurem Ammon aus, trocknet, glüht stark und genügend lange und wägt die Magnesia. Das Filtrat verdunstet man, anfangs bei einer unter 100° C. liegenden Temperatur zur Trockne, verjagt die Ammonsalze und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze. Resultate bei blosser Anwesenheit von Natron befriedigend. Bei Anwesenheit von Kali muss die geglühte Magnesia mit Wasser ausgewaschen werden, weil sie eine sehr wägbare Menge kohlensauren Kalis enthält, bevor sie gewogen werden kann. Das Waschwasser ist dem Hauptfiltrate zuzufügen. Bei Anwesenheit von Natron allein ist das Auswaschen der geglühten Magnesia nicht nothwendig, weil sie keine wägbare Menge kohlensaures Natron enthält. Resultate befriedigend, die Menge der Magnesia wird etwas zu niedrig gefunden. Mittlerer Fehler $^9/_{1000}$. (F. G. Schaffgotsch*), (H. Weber**).

d. *Indirecte Methode, wobei man gleichzeitig die Menge des Kalis und Natrons erfährt, wenn beide zugegen sind.*

Man verwandelt mit aller Vorsicht die Basen in reine neutrale 24
schwefelsaure Salze, wägt dieselben, löst sie in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132.), fällt im Filtrat den Barytüberschuss durch Schwefelsäure und bestimmt in der wiederum abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung die Magnesia nach §. 104. 2. (K. List***).

Zieht man die aus der Magnesia zu berechnende schwefelsaure Magnesia ab von der Summe der schwefelsauren Salze, so erfährt man die Menge der schwefelsauren Alkalien, — zieht man ferner die an Magnesia gebundene Schwefelsäure ab von der Gesammtschwefelsäure, so ergibt sich die Menge der an Alkalien gebundenen. Somit ist der Fall zurückgeführt auf den in §. 152. 3. (6) besprochenen.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 154.

Uebersicht:

Baryt von Strontian. 26. 29. 36. — von Kalk 26. 28. 29. 36. — von Magnesia 25. 27.
Strontian von Baryt 26. 29. 36. — von Kalk 31. 34. 35. — von Magnesia 25. 27.
Kalk von Baryt 26. 28. 29. 36. — v. Strontian 31. 34. 35. — v. Magnesia 25. 30. 32. 33.
Magnesia von Baryt 25. 27. — von Strontian 25. 27. — von Kalk 25. 30. 32. 33.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Glieder der Gruppe von einander. Man ver- 25
fährt wie in (10). Die Magnesia fällt man aus dem Filtrate durch

*) Pogg. Annal. 104. 482. **) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 8. 161.
***) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 117.

phosphorsaures Natron. Die gefällten kohlensauren Salze des Baryts, Strontians und Kalks löst man in Salzsäure und trennt die Basen nach (26). Die Spuren von Magnesia, welche in dem durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlag sich befinden können, erhält man, wenn man die vom schwefelsauren Strontian oder Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung mit phosphorsaurem Natron und Ammon fällt.

B. Specielle Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums gründen.*

Baryt von Strontian und von Kalk. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit frisch bereiteter oder in einer Gutta-Perchaflasche aufbewahrt gewesener Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein dem Volumen der Flüssigkeit gleiches oder auch etwas geringeres Volumen Weingeist zu (H. Rose), lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100⁰ C. zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht im mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), und fällt aus dem Filtrate den Strontian oder Kalk durch verdünnte Schwefelsäure (§. 102. 1. a. und §. 103. 1.). Resultate befriedigend. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 71. — Ist Strontian und Kalk gleichzeitig vorhanden, so wägt man erst die schwefelsauren Salze, führt diese in kohlensaure über (§. 132. II. b.) und trennt nach (34) oder (35). 26

2. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, beziehungsweise schwefelsauren Strontians, in Wasser so wie in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gründen.*

a. Baryt und Strontian von Magnesia. Man fällt den Baryt und Strontian durch Schwefelsäure (§. 101. 1. a. und §. 102. 1. a.), im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammon (§. 104. 2.). 27

b. Baryt von Kalk. Man versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300), so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 101. 1. a. Das Filtrat mischt man mit den durch Abdampfen concentrirten Waschwassern und fällt, nach Abstumpfung der Säure mit Ammon, den Kalk als kleesauren Kalk (§. 103. 2. b. α.). — Die Methode ist hauptsächlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen. — Gilt es schwefelsauren Kalk von schwefelsaurem Baryt zu trennen, so kann man die Salze (bei Abwesenheit freier Säure) mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem

Natron in gelinder Wärme wiederholt behandeln. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, der schwefelsaure Kalk löst sich. Man fällt den Kalk aus dem Filtrate durch oxalsaures Ammon (Diehl *)).

3. *Solche, welche auf dem verschiedenen Verhalten des schwefelsauren Baryts einerseits, des schwefelsauren Strontians und Kalkes andererseits zu kohlensauren Alkalien beruhen.*

Baryt von Strontian und Kalk.

Man digerirt die durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Salze der 29
drei Basen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.) unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon 12 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab, behandelt den Rückstand auf gleiche Weise noch mehrmals, wäscht endlich mit Wasser aus und trennt in dem noch feuchten Niederschlage den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt durch kalte verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk. — Will man die Trennung beeilen, so kann man die Sulfate mit einer Lösung von kohlensaurem Kali (nicht Natron), der man $^1/_3$ des Kalicarbonates oder mehr schwefelsaures Kali zugesetzt hat, einige Zeit kochen. Auch hierdurch wird nur der schwefelsaure Strontian und Kalk, nicht aber der schwefelsaure Baryt zersetzt. — Hat man die Basen in Lösung, so kocht man diese geradezu mit einem Ueberschuss der genannten Auflösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali. Der abfiltrirte Niederschlag besteht alsdann aus schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Strontian und Kalk, welche, wie oben angegeben, durch kalte Salzsäure zu trennen sind. (H. Rose**)).

4. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Weingeist gründet.*

Kleine Mengen Kalk von viel Magnesia.

Man verwandelt die Basen in neutrale schwefelsaure Salze, löst die 30
Masse in Wasser und fügt unter stetem Umrühren Alkohol hinzu, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden filtrirt man, wäscht den gefällten schwefelsauren Kalk mit Alkohol, den man ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, aus und bestimmt ihn nach §. 103. 1. a. (in welchem Falle man aber den gewogenen jedenfalls auf einen Magnesiagehalt zu prüfen hat), oder man löst den gefällten Gyps in salzsäurehaltigem Wasser und trennt den Kalk von der etwa mit niedergefallenen kleinen Menge Magnesia nunmehr nach (32) (Scheerer***)).

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 30. **) Poggend. Annal. XCV. 286. 299. 427.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 110. 237.

5. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Strontians in einer Auflösung von schwefelsaurem Ammon gründet.*

Strontian von Kalk. Man löst, sofern lösliche Salze vorliegen, in 31
möglichst wenig Wasser, fügt eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Ammon in 4 Thln. Wasser hinzu, welche ungefähr 50mal so viel festes Salz enthält, als das zu untersuchende Salzgemenge beträgt, und kocht entweder einige Zeit hindurch unter Erneuerung des verdampften Wassers und unter Hinzufügung von sehr wenigem Ammon (weil durchs Kochen die Lösung des schwefelsauren Ammons etwas sauer wird), oder man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtrirt darauf und wäscht den aus schwefelsaurem Strontian und etwas schwefelsaurem Strontian-Ammon bestehenden Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon so lange aus, bis das Waschwasser durch oxalsaures Ammon klar bleibt. Der Niederschlag wird vorsichtig geglüht, mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet (um eine geringe Menge gebildeten Schwefelstrontiums in Sulfat überzuführen) und gewogen. Das stark verdünnte Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon gefällt, und der Kalk nach (§. 103. 2. b. α.) bestimmt. — Liegen feste schwefelsaure Salze vor, so kocht man die sehr fein gepulverten mit der concentrirten Lösung des schwefelsauren Ammons unter Erneuerung des verdampften Wassers und Zufügen von etwas Ammon. Resultate sehr annähernd, z. B.: 1,048 SrO, NO_5 statt 1,053 und 0,497 CaO, CO_2 statt 0,504 H. Rose*).

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Chlorammonium und in Essigsäure gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit soviel Chlor- 32
ammonium, dass durch Ammon, welches man in geringem Ueberschuss zufügt, kein Niederschlag entsteht, fügt oxalsaures Ammon zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann noch eine weitere Menge, welche etwa hinreichend ist, auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia zu verwandeln. Dieser Ueberschuss ist zur vollständigen Ausfällung des Kalkes schlechterdings erforderlich, denn eine nicht mit oxalsaurem Ammon versetzte Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (Anal. Belege Nr. 100). Man lässt jetzt die Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden stehen, giesst die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und etwas oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlage ab, wäscht wohl auch den Niederschlag nochmals durch Decantation auf gleiche Weise aus, löst ihn sodann in Salzsäure, setzt Wasser, dann Ammon in einigem Ueberschuss und etwas

*) Poggend. Annal. 110. 296.

oxalsaures Ammon zu. Man lässt nunmehr die Flüssigkeit stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giesst die Flüssigkeit durch das zuerst benutzte Filter, bringt dann auch den Niederschlag darauf und verfährt damit nach §. 103. 2. b. α. Der grössere Theil der Magnesia findet sich im ersten, der kleinere im zweiten Filtrat. Man verdampft daher das letztere unter Zusatz von etwas Salzsäure, so dass die Reaction sauer wird, bis zu einem kleinen Volumen, mischt beide Flüssigkeiten und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nach §. 104. 2. Sind sehr viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Magnesiabestimmung genauer aus, wenn man die Flüssigkeiten in einer grösseren Platin- oder Silberschale (weniger gut in einer Porzellanschale, Anal. Belege Nr. 3) zur Trockne verdampft und die Salzmasse portionenweise in einer kleineren Platinschale glüht bis die Ammonsalze verjagt sind. Man behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, erwärmt, filtrirt (wenn man in Silber abgedampft hat, scheidet sich öfters etwas Chlorsilber aus) und fällt endlich mit Ammon und phosphorsaurem Natron.

Einzig und allein auf diese Art erhält man bei dieser so ausserordentlich häufig angewandten Methode, meinen ausführlichen Versuchen zu Folge, wirklich gute Resultate. Ein einmaliges Fällen mit oxalsaurem Ammon kann nur dann genügen, wenn relativ kleine Magnesiamengen zugegen sind, vergl. Analyt. Belege Nr 101.

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, 33
löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt Ammon zu, bis ein starker Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung den Kalk durch überschüssiges oxalsaures Ammon. Da die freie Essigsäure dem Niederfallen kleiner Mengen von oxalsaurer Magnesia keineswegs vorbeugt, so enthält auch hier der Niederschlag etwas Magnesia, — und, da der oxalsaure Kalk in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, das (zur Magnesiabestimmung mit Ammon und phosphorsaurem Natron zu fällende) Filtrat etwas Kalk, welche beiden Fehler sich einigermaassen compensiren. Bei genaueren Analysen scheidet man am besten die kleinen Reste der Magnesia und des Kalkes aus den gewogenen Niederschlägen von kohlensaurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia nachträglich ab.

7. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontians in Alkohol gründen.*

Strontian von Kalk (nach Stromeyer). Man behandelt die 34
salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol, dem man sehr zweckmässig ein gleiches Volumen Aether zufügt (H. Rose). Der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird abfiltrirt, mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 102. 1.). Den Kalk fällt man aus dem Filtrat durch Schwefelsäure. Resultate befriedigend.

8. *Indirecte Methoden.*

Strontian von Kalk. Man bestimmt beide Basen als kohlensaure 35
Salze, sei es, dass man sie mit kohlensaurem oder mit oxalsaurem Ammon fällt (§§. 102. 103.), ermittelt alsdann die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure und berechnet daraus die Quantität des Strontians und Kalkes nach der §. 200 angegebenen Methode. Zur Bestimmung der Kohlensäure kann man mit Boraxglas schmelzen (§. 139. II. c.), nothwendig ist es aber nicht, weil die mässige Weissglühhitze, welche ein gutes Gasgebläse ohne Anwendung eines Thonmantels gibt, genügt, aus dem kohlensauren Kalk wie aus dem kohlensauren Strontian alle Kohlensäure auszutreiben (F. G. Schaffgotsch*). Man fälle, wenn man diesen empfehlenswerthen Weg einschlagen will, die kohlensauren Salze heiss, drücke sie vorsichtig im Platintiegel fest und wende dann und wann den gesinterten Kuchen, bis nach wiederholtem Glühen das Gewicht constant geworden. — Das Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen in zu geringer Menge vorhanden ist, gute Resultate.

Dass man die indirecte Scheidung auch mit Hülfe anderer Salze vor- 36
nehmen und sie auch zur Bestimmung des Kalkes neben Baryt oder des Baryts neben Strontian benutzen kann, versteht sich von selbst. Beim Austreiben der Kohlensäure aus kohlensaurem Baryt wende man Boraxglas an (§. 139. II. c.).

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 155.

1. Von Ammon.

a. Von Ammonsalzen kann man Chromoxyd- und Thonerdesalze 37
durch Glühen trennen. Diese Methode ist jedoch bei Thonerde nur dann anwendbar, wenn kein Chlor vorhanden ist (Verflüchtigung von Chloraluminium). Man geht daher am sichersten, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron mengt und dann glüht.

b. Man bestimmt das Ammon nach einer der in §. 99. 3. angeführ- 38
ten Methoden, indem man zum Austreiben des Ammoniaks Kali- oder

*) Poggend. Annal. 113. 615.

Natronlauge anwendet. Im Rückstande ermittelt man alsdann Chromoxyd und Thonerde nach (39).

2. Von Kali und Natron.

a. Man fällt und bestimmt Chromoxyd und Thonerde mit Ammon 39
unter den in §. 105. a. und §. 106. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln. In Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes von dem entstandenen Ammonsalze befreit werden.

b. Thonerde lässt sich auch sehr gut in der Art von Kali und 40
Natron trennen, dass man die salpetersauren Salze erhitzt, siehe (42).

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 156.

Uebersicht:

1. Thonerde von Baryt: 41. 46 u. 47.
 „ „ Strontian: 41. 46 u. 47.
 „ „ Kalk: 41. 46. 48. 49. 50.
 „ „ Magnesia: 41. 46. 49. 50.
2. Chromoxyd von den alkalischen Erden: 51. 52.

1. Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

A. Allgemeine Methoden.

Sämmtliche alkalischen Erden von Thonerde.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon und auf ihrer Auflöslichkeit in Natronlauge beruht.*

Man versetzt die in einer Platinschale, auch wohl in einem Becherglase 41
oder einer Porzellanschale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist. Bekanntlich fällt unter diesen Umständen anfangs etwas Magnesia, auch wohl eine kleine Menge von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian, mit der Thonerde nieder; durch das Kochen mit Salmiak lösen sich aber die mitgefällten alkalischen Erden wieder, so dass der Thonerdeniederschlag schliesslich nur eine nicht oder kaum wägbare Spur von Magnesia zurückhält. Man lässt absitzen und verfährt zur Bestimmung der Thonerde genau nach §. 105. a. Nachdem sie gewogen, schmelze man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd, löse die Schmelze in Wasser und

bestimme etwa zurückbleibende Kieselsäure (welche, wenn in Glas- oder Porzellangefässen gekocht wurde, nie fehlt). Die Lösung, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wird nicht vollkommen klar erscheinen, sondern einige Flöckchen von Magnesia erkennen lassen. Sind dieselben irgend erheblich, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure, fälle mit Ammon, koche bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammon riecht, filtrire, verdampfe die kleine Menge Flüssigkeit in einem Platinschälchen, glühe, wäge die geringe Menge zurückbleibender Magnesia, ziehe sie von der Thonerde ab und zähle sie andererseits der Hauptmenge der Magnesia zu. — Zur weiteren Trennung der alkalischen Erden dampft man zunächst die sie enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, am besten in einer Platinschale, sonst auch wohl in einem Glaskolben oder einer Porzellanschale, ab und fügt der eingeengten und warmen Flüssigkeit Ammon zu, bis es eben vorwaltet. Hierdurch entsteht zuweilen noch ein kleiner Niederschlag von Thonerde, welchen man abfiltrirt, auswäscht und zugleich mit dem Hauptniederschlage wägt. Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden nach §. 154.

2. *Methode, welche auf der ungleichen Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze in mässiger Hitze beruht*, nach Deville*).

Diese einfache und empfehlenswerthe Methode setzt voraus, dass die 42
Basen als reine salpetersaure Salze vorhanden sind. Man verdampft in einer mit einem Deckel versehenen Platinschale zur Trockne und erhitzt gradweise im Sand- oder Luftbade, am besten aber auf einer dicken Eisenscheibe, die eine der Platinschale entsprechende Vertiefung und eine zweite mit Messingspänen gefüllte hat, in welche letztere das Thermometer eingesenkt wird (vergl. Seite 60 Fig. 39.), bis ungefähr zu 200 bis 250° C. so lange, bis ein mit Ammon befeuchtetes Stäbchen keine Entwickelung von Salpetersäuredämpfen mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. — Der Rückstand besteht aus Thonerde, salpetersaurem Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaurer und basisch salpetersaurer Magnesia.

Man befeuchtet die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und erhitzt gelinde (nicht bis zum völligen Verdampfen des Wassers). Diese Operation wiederholt man, bis keine Ammoniakentwickelung mehr wahrnehmbar ist. (Die in Wasser unlösliche basisch salpetersaure Magnesia löst sich in salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentwickelung als neutrale salpetersaure Magnesia). Man setzt Wasser zu und lässt bei gelinder Wärme digeriren.

Wenn das salpetersaure Ammon nur unmerkliche Mengen von Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammon zusetzen. Hierdurch darf keine Trübung in der Flüssigkeit entstehen. Entstände

*) Journ. f. prakt. Chem. 1853. 60. 9.

eine, so wäre dies ein Beweis, dass das Erhitzen der Nitrate nicht lange genug fortgesetzt worden ist. Man müsste in letzterem Falle den Inhalt der Schale wieder verdampfen und aufs Neue erhitzen. Die Thonerde bleibt ungelöst in Form einer körnigen dichten Substanz. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt. Die alkalischen Erden trennt man nach §. 154. — Auf dieselbe Art lässt sich die Thonerde auch von Kali und Natron scheiden.

3. *Methode, bei welcher die in 1. und 2. beschriebenen Verfahrungsweisen gemeinsam zur Anwendung kommen.*

Man fällt die Thonerde wie in (41), wäscht sie auf gleiche Weise 43
aus, behandelt sie noch feucht mit Salpetersäure und verfährt nach (42), um die kleine Menge mit gefällter Magnesia etc. zu entfernen, vereinigt die so erhaltene Lösung mit der Hauptlösung der alkalischen Erden und behandelt die Flüssigkeit nach (41). — Dieses Verfahren ist, wie man sieht, auch bei Chlormetallen anwendbar und zuweilen empfehlenswerth.

4. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch essigsaures oder ameisensaures Natron in Siedhitze beruht.*

Verfahren wie bei Trennung des Eisenoxyds von den alkalischen 44
Erden. Die Methode wird namentlich angewandt, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden getrennt werden sollen.

5. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch bernsteinsaures Ammon beruht.*

Verfahren wie bei Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures 45
Ammon (§. 113. 1. c.); ist namentlich anwendbar, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden zu trennen sind.

6. *Methode, welche auf der Bildung löslichen Thonerde-Alkalis auf trockenem Wege beruht.*

Verfahren siehe §. 161 (116). 46

B. Specielle Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Thonerde.

1. *Solche, welche auf der Fällbarkeit einzelner Salze der alkalischen Erden beruhen.*

a. Baryt und Strontian von Thonerde. Man fällt mit *Schwefelsäure* den Baryt und Strontian (§§. 101 und 102), im Filtrat die 47
Thonerde nach §. 105. a. Diese Methode ist bei Baryt besonders empfehlenswerth.

b. Kalk von Thonerde. Man setzt zur Auflösung Ammon, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsaures Ammon und zuletzt *oxalsaures Ammon* im geringen Ueberschuss (§. 103. 2. b. β.), filtrirt, nach dem Absitzen in der Kälte, den kleesauren Kalk ab und fällt die Thonerde nach §. 105. a., vergl. auch (115). 48

c. Magnesia und kleine Mengen von Kalk von Thonerde. 49
Man versetzt mit etwas Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammon und fällt aus der klaren Flüssigkeit (bei Anwesenheit einer genügenden Menge Thonerde wird kein weinsteinsaurer Kalk gefällt) zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon, dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Soll im Filtrate die Thonerde bestimmt werden, so muss man es unter Zusatz von kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, mit Wasser aufweichen, in Salzsäure lösen (nicht in der Platinschale) und die Thonerde durch Ammon fällen. — Die phosphorsaure Ammon-Magnesia, welche basisch weinsaure Magnesia enthalten kann, ist in Salzsäure zu lösen, wieder mit Ammon zu fällen, dann erst zu trocknen und zu wägen.

2. *Solche, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch kohlensauren Baryt beruht.*

Thonerde von Magnesia und kleineren Mengen von Kalk. 50
Man versetzt die in einem Kolben befindliche schwach saure, verdünnte Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt im mässigen Ueberschuss, lässt den verstopften Kolben in der Kälte so lange stehen, bis sich das Thonerdehydrat abgesetzt hat, decantirt drei Mal, filtrirt dann und bestimmt im Niederschlag die Thonerde nach (47), im Filtrat scheidet man zunächst den Baryt durch Schwefelsäure ab (28), und trennt dann Kalk und Magnesia nach §. 154.

Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

Handelt es sich darum, die sämmtlichen alkalischen Erden gleich- 51
zeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Man vermischt zu dem Behuf die gepulverte Substanz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen reinem *kohlensauren Natron* und $2\frac{1}{2}$ Theilen *Salpeter* und erhitzt in einem Platintiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 130. zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande.

Dass Baryt und, wenngleich minder genau, Strontian von Chrom- 52
oxyd auch durch *Schwefelsäure*, welche man zur sauren Lösung setzt, getrennt werden können, braucht kaum erwähnt zu werden. Durch Ammon lässt sich Chromoxyd nicht von den alkalischen Erden trennen, indem —

auch bei Abschluss aller Kohlensäure — Antheile der letzteren, mit dem Chromoxyd verbunden, niederfallen. — Kalk kann aus Lösungen, welche Chromoxydsalz enthalten, durch oxalsaures Ammon nicht vollständig gefällt werden, wohl aber durch Schwefelsäure und Alkohol (§. 103. 1).

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.

§. 157.

a. Man schmelzt die Oxyde mit dem doppelten Gewichte salpetersauren Kalis und dem vierfachen an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, spült Alles aus dem Platintiegel in eine Porzellanschale oder ein Becherglas, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupconsistenz ein und fügt während des Eindampfens portionenweise noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Man verdünnt jetzt mit Wasser und fällt die Thonerde durch kohlensaures Ammon oder Ammon nach §. 105. a. Sie fällt frei von Chromoxyd nieder. Im Filtrate bestimmt man das Chrom nach §. 130. — Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird durch die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ein Theil der Chromsäure reducirt, und es fällt somit bei Zusatz von Ammon mit der Thonerde Chromoxyd nieder (Dexter*). 53

b. Man bringt die Oxyde in salzsaure Lösung, versetzt mit Natronlauge oder Kalilauge in genügendem Ueberschuss und sättigt die klare grüne Lösung mit Chlorgas. Hierdurch wird das Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt und die Thonerde theilweise abgeschieden. Wenn die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Chlors, versetzt und digerirt alsdann zur Zerstörung der unterchlorigen Säure und zur Ausfällung noch gelöster Thonerde mit kohlensaurem Ammon, filtrirt die Thonerde und bestimmt sie nach §. 105. a. — In der Flüssigkeit bestimmt man das Chrom nach §. 130. I. a. (Wöhler**). 54

*) Poggend. Annal. 89. 142. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 121.

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 158.

A. Allgemeine Methoden.

1. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Ammon. 55
Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammon, §. 155 (37). Man hat dabei zu beachten, dass die Oxyde der vierten Gruppe, mit Salmiak geglüht, sich folgendermaassen verhalten. Eisenoxyd wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, Manganoxyde verwandeln sich in oxydoxydulhaltiges Manganchlorür, Nickel- und Kobaltoxyde gehen in regulinische Metalle über, Zinkoxyd verflüchtigt sich bei Luftzutritt als Chlormetall (H. Rose). — Man wird daher am besten, wenigstens in der Regel, kohlensaures Natron zusetzen. — Das Ammon ist in einer besonderen Portion zu bestimmen.

2. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und 56
Natron. Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht in geeigneter Menge vorhanden ist, dann mit Ammon bis neutral oder schwach alkalisch, endlich mit gelblichem, mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelammonium, füllt den Kolben fast ganz mit Wasser voll, verstopft ihn, lässt die gefällten Schwefelmetalle sich absetzen und filtrirt sie alsdann von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die bei den betreffenden Metallen (§. 108 bis §. 113) angegebenen Vorsichtsmaassregeln wohl zu beachten*). Sollte das Filtrat dessen ungeachtet bräunlich sein, so säuere man es mit Essigsäure an, koche und filtrire die geringe Menge des sich dann noch abscheidenden Schwefelnickels ab. Im einen wie im anderen Falle wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel erforderlichen Falles abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze geglüht und die Alkalien nach den §. 152 angeführten Methoden bestimmt.

B. Specielle Methoden.

1. Zinkoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Zinks 57
mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung der essigsauren Salze siehe (82).

*) Zum Behufe der Trennung des Nickels und Kobalts von den Alkalien kann man die Metalle auch in der (83) angegebenen Weise fällen.

2. **Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien**, durch Glühen der Chlormetalle im Wasserstoffstrom (siehe 88).

3. **Eisenoxyd von Kali und Natron**, durch Ausfällen des Eisenoxyds mit Ammon oder Erhitzen der salpetersauren Salze (vergl. 42).

4. **Manganoxydul von den Alkalien.** 58

a. Man sättigt die Lösung mit *Chlor* und fällt das Mangan — als Oxydhydrat — mit kohlensaurem Baryt oder Ammon. Bei Anwendung des letzteren bleibt leicht etwas Mangan in Lösung.

b. Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd (Gibbs) (siehe 63). Die Säure, an welche die Basen gebunden sind, kann Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sein. Bei frei gegebener Wahl wähle man erstere.

c. Man erhitzt die salpetersauren Salze (Deville) (siehe 66).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 159.

Uebersicht:

Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 61. 68.
von Magnesia: 59. 61.

Manganoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 63 — 67.
von Magnesia: 59. 63 — 67.

Nickel- und Kobaltoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 68. 70.
von Magnesia: 59. 69.

Eisenoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 62.
von Magnesia: 59. 62.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden. Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Ammon) mit Schwefelammonium wie in (56). Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, frei von kohlensaurem und schwefelsaurem Ammon und etwas gelb sei, und wende es in genügendem Ueberschuss an. Der Niederschlag ist nach längerem Absitzen im verstopften Kolben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, rasch und, so weit thunlich, bei Luftabschluss auszuwaschen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, erhitzt, filtrirt den Schwefel ab und trennt die alkalischen Erden nach §. 154. — Sollte das Filtrat durch etwas gelöstes Schwefelnickel bräunlich sein, so säuert man es statt mit Salzsäure mit Essigsäure an, kocht und filtrirt. 59

Sind die alkalischen Erden in grösserer Menge zugegen, so ist es rathsam, den etwas ausgewaschenen Niederschlag nochmals mit Salzsäure zu behandeln (völliges Lösen ist bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt nicht erforderlich), die Lösung längere Zeit zu erwärmen und sie noch-

mals auf gleiche Art zu fällen. Handelt es sich nur um Abscheidung von Nickel und Kobalt, so kann man auch nach Zusatz des Schwefelammoniums mit Essigsäure ansäuern und filtriren. — Kobalt allein kann in der Art abgeschieden werden, dass man nach dem Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kocht, einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniak zufügt und filtrirt (H. Rose*).

B. Specielle Methoden.

1. Baryt, Strontian und Kalk von sämmtlichen Oxyden der vierten Gruppe. Man fällt aus der sauren Lösung den Baryt und Strontian mit Schwefelsäure (§. 101 und 102), den Kalk unter Zusatz von $^1/_6$ bis $^1/_8$ Volum starkem Alkohol (§. 103). (Bei Baryt jeder anderen Methode vorzuziehen). 60

2. Zinkoxyd von den alkalischen Erden. Man verwandelt die Basen in essigsaure Salze und fällt aus der Lösung das Zink nach §. 108. 1. b. 61

3. Eisenoxyd von den alkalischen Erden. 62

a. Man versetzt die etwas saure Lösung mit einer nicht zu geringen Menge Salmiak, erhitzt zum Sieden, fügt Ammon im geringen Ueberschuss zu, kocht, bis dessen Ueberschuss verjagt ist, und filtrirt. Die Lösung ist frei von Eisen, der Niederschlag ist frei von Kalk, Baryt und Strontian, enthält aber eine sehr kleine Spur von Magnesia (H. Rose**).

b. Man fällt das Eisenoxyd als basisch essigsaures oder ameisensaures Salz (§. 113. 1. d.). Gute und häufig anwendbare Methode.

c. Man fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammon (§. 113. 1. c.).

d. Man zersetzt die salpetersauren Salze durch Hitze (42).

e. Man fällt die verdünnte, schwach saure Lösung mit kohlensaurem Baryt und filtrirt nach kurzem Digeriren in der Kälte ab (50); nur bei Trennung des Eisenoxyds von Kalk und Magnesia anwendbar.

4. Manganoxydul von den alkalischen Erden.

a. *Methoden, welche sich auf die Abscheidung des Mangans als Oxyd oder Hyperoxyd gründen.*

α. Nach Gibbs***). Man setzt der vollkommen neutralen Lösung der Basen, welche an Salzsäure, Salpetersäure oder — bei Magnesia — 63

*) Poggend. Annal. 110. 416. **) Poggend. Annal. 110. 300.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 54.

auch Schwefelsäure gebunden sein können (sind neben den alkalischen Erden Alkalien zugegen, so ist Salzsäure, andernfalls Salpetersäure vorzuziehen), reines Bleihyperoxyd*) zu (auf 1 Grm. Substanz 5 Grm. Hyperoxyd) und digerirt bei etwa 85° C. unter öfterem Umrühren eine Stunde lang, filtrirt den Niederschlag, der alles Mangan — warscheinlich als Oxyd — enthält, ab und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus. (Ist Magnesia zugegen, so setzt man vor dem Filtriren der erkalteten Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu). Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden (und Alkalien) nach §. 152 und §. 154. Der Niederschlag wird geglüht, in starker Salpetersäure gelöst und Mangan und Blei nach §. 162 getrennt. (Einigermaassen umständlich, aber genau. — Gegenwart von etwas freier Salzsäure schadet nicht, wohl aber freie Salpetersäure und Schwefelsäure; vergl. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 62. und H. Rose, Poggend. Annal. 110. 413).

β. Nach Schiel**). Man leitet in die salzsaure Lösung, nachdem 64
man sie mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, mit essigsaurem Natron versetzt und hinreichend verdünnt hat, *Chlorgas*. Hierdurch zersetzt sich das essigsaure Manganoxydul, und alles Mangan scheidet sich als Hyperoxyd aus. Die alkalischen Erden bleiben gelöst. Nach den hier, wie nach den von Rivot, Beudant und Daguin gemachten Erfahrungen ist es besser, eine essigsaure oder salpetersaure Lösung anzuwenden. Dieselbe wird auf 50 bis 60° C. erwärmt, während man das Chlor durchleitet. Den Strom des letzteren unterbricht man, sobald sich das Hyperoxyd ausgeschieden hat. Das so erhaltene Manganhyperoxyd lieferte mir, direct geglüht, alkalihaltiges Oxyduloxyd. Es ist in Salzsäure zu lösen und nach §. 109. 1. a. zu fällen. — Anstatt des Chlorgases lässt sich auch wässerige unterchlorige Säure oder eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron anwenden. Man beachte bei Anwendung des letzteren, dass die Flüssigkeit immer durch Essigsäure schwach sauer bleiben muss. Die Methode ist gut.

γ. H. Rose***) empfiehlt, die verdünnte, mit essigsaurem Natron 65
versetzte und erhitzte Lösung mit Chlorgas zu sättigen, dann der durch Uebermangansäure rothen Flüssigkeit Ammon im Ueberschuss (bei Anwesenheit von viel Magnesia auch noch Salmiak) zuzusetzen, zu kochen, bis alles freie Ammoniak verjagt ist, und das gefällte Manganoxyd abzufiltriren. — Auch durch kohlensauren Baryt kann man das Mangan aus einer verdünnten, kalten, mit Chlor gesättigten Flüssigkeit vollständig fällen.

*) Das aus Mennige bereitete Bleihyperoxyd ist — wegen beigemischter Verunreinigungen — nicht brauchbar. Reines ist zu erhalten durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat mit Chlor, Waschen des Productes mit siedendem Wasser, Digeriren mit Salpetersäure und nochmaliges Auswaschen.

) Sillim. Journ. 15. 275. *) Poggend. Annal. 110. 305.

δ. Nach Deville*). Die Basen müssen als Nitrate vorhanden sein. 66
Man erhitzt in einer bedeckten Platinschale auf 200 bis 250° C., bis alle Bildung von Dämpfen aufhört und die Masse schwarz geworden, und verfährt im Uebrigen nach (42). — Unter dem Einflusse einer kleinen Menge organischer Substanz oder auch einer zu starken Hitze können sich Spuren von Manganhyperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammon lösen; man findet sie dann bei der Magnesia.

b. *Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung des Mangans gründen*, nach Bunsen und Krieger**).

α. Mangan von Magnesia. Man fällt mit Natronlauge (§. 109. 67
1. b.). Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Wenn die Menge der Magnesia genügend ist, hat der Rückstand die Formel

$$Mn_2O_3, MgO + xMgO.$$

Man behandelt eine gewogene Probe nach S. 387, findet so die Menge des Mangans (1 Aeq. Chlor, beziehungsweise 1 Aeq. in Freiheit gesetztes Jod, entspricht 1 Aeq. Mn_2O_3) und aus der Differenz die der Magnesia.

β. Von Baryt und Strontian. Man fällt mit kohlensaurem Natron (§. 109. 1. a.). Der geglühte Niederschlag hat die Formel

$$Mn_2O_3, BaO + xBaO, CO_2.$$

Man behandelt eine Probe wie in α. und findet so die Menge des Mangans. Die des kohlensauren Baryts ergibt sich, wenn man das Manganoxyd abzieht von dem gewogenen Niederschlag und zu der Differenz so viel Kohlensäure zuzählt, als durch das Manganoxyd ausgetrieben worden ist, d. h. für je 1 Aeq. Mn_2O_3 1 Aeq. CO_2.

γ. Von Kalk. Man verfährt wie bei Baryt und Strontian angegeben, befeuchtet aber nach dem Glühen wiederholt mit kohlensaurem Ammon, trocknet ein und glüht gelinde, bis das Gewicht constant bleibt. Bei Kalk ist es mehr zu empfehlen, den Niederschlag über dem Gebläse zu glühen, bis der Kalk kaustisch ist.

NB. Diese Art der volumetrischen Bestimmung des Mangans setzt voraus, dass mehr als 1 Aeq. MgO, CaO, etc. auf je 1 Aeq. Mn_2O_3 vorhanden ist, denn im anderen Falle enthält der Rückstand neben Mn_2O_3 auch Mn_2O_3, MnO. — Um auch in diesem Falle die Methode anwenden zu können, löst man, nach Krieger, eine Probe des gewogenen Niederschlages auf, setzt die Hälfte ihres Gewichtes Zinkoxyd zu, fällt mit kohlensaurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlages nach längerem Glühen an der Luft und wendet den so erhaltenen Rückstand oder einen aliquoten Theil desselben zur volumetrischen Bestimmung an. In diesem ist nun alles Mangan als Mn_2O_3 enthalten.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 11. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 268.

5. **Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt,** 68
Strontian und Kalk. Man versetzt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach §. 154 getrennt, letztere scheidet man nach §. 160.

6. **Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia.** Man fällt die 69
Lösung durch eine Mischung von unterchlorigsaurer Kali- und Aetzkali-Lösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickelhyperoxyd, Kobaltoxyd und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30 bis 40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von MgCl + 3 HgCl und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ullgren*). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 104. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden.

7. **Kobalt- und Nickeloxydul von Baryt, Strontian, Kalk.** 70
Man glüht die Chlormetalle in Wasserstoffgas (88).

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander.

§. 160.

Uebersicht:

Thonerde von . . .	Zinkoxyd:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
„ „	Manganoxydul:	71. 72. 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
„ „	Nickeloxydul und Kobaltoxydul:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
„ „	Eisenoxydul:	71. 72. 73. 74.
„ „	Eisenoxyd:	72. 73. 74. 85. 106. 108.
Chromoxyd von . . .	Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul:	71. 72. 89.
„ „	Eisenoxyd:	72. 85. 89.
Analyse des Chromeisensteins:		86. 90. 91.
Zinkoxyd von . . .	Thonerde:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
„ „	Chromoxyd:	71. 72. 89.
„ „	Manganoxydul:	82. 92. 94. 109.
„ „	Nickeloxydul:	82. 84. 87. 103. 104.
„ „	Kobaltoxydul:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
„ „	Eisenoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.

*) Berzelius' Jahresber. 21, 146.

Manganoxydul	von	Thonerde:	71. 72 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
"	"	Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	"	Zinkoxyd:	82. 92. 94. 109.
"	"	Nickeloxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	"	Kobaltoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	"	Eisenoxyd:	71. 75. 77. 79. 80. 81. 108.
Nickeloxydul	von	Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	"	Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	"	Zinkoxyd:	82. 84. 87. 103. 104.
"	"	Manganoxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	"	Kobaltoxydul:	93. 95. 97. 100.
"	"	Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
Kabaltoxydul	von	Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	"	Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	"	Zinkoxyd:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
"	"	Manganoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	"	Nickeloxydul:	93. 95. 97. 100.
"	"	Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
Eisenoxydul	von	Thonerde:	71. 72. 73. 74.
"	"	Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	"	Eisenoxyd:	71. 78. 107. 110.
Eisenoxyd	von	Thonerde:	73. 74. 85. 106.
"	"	Chromoxyd:	72. 85. 89.
"	"	Zinkoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.
"	"	Manganoxydul:	71. 75. 77. 79. 80. 81.
"	"	Nickeloxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
"	"	Kobaltoxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
"	"	Eisenoxydul:	71. 78. 107. 110.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit einiger Oxyde durch kohlensauren Baryt beruht.*

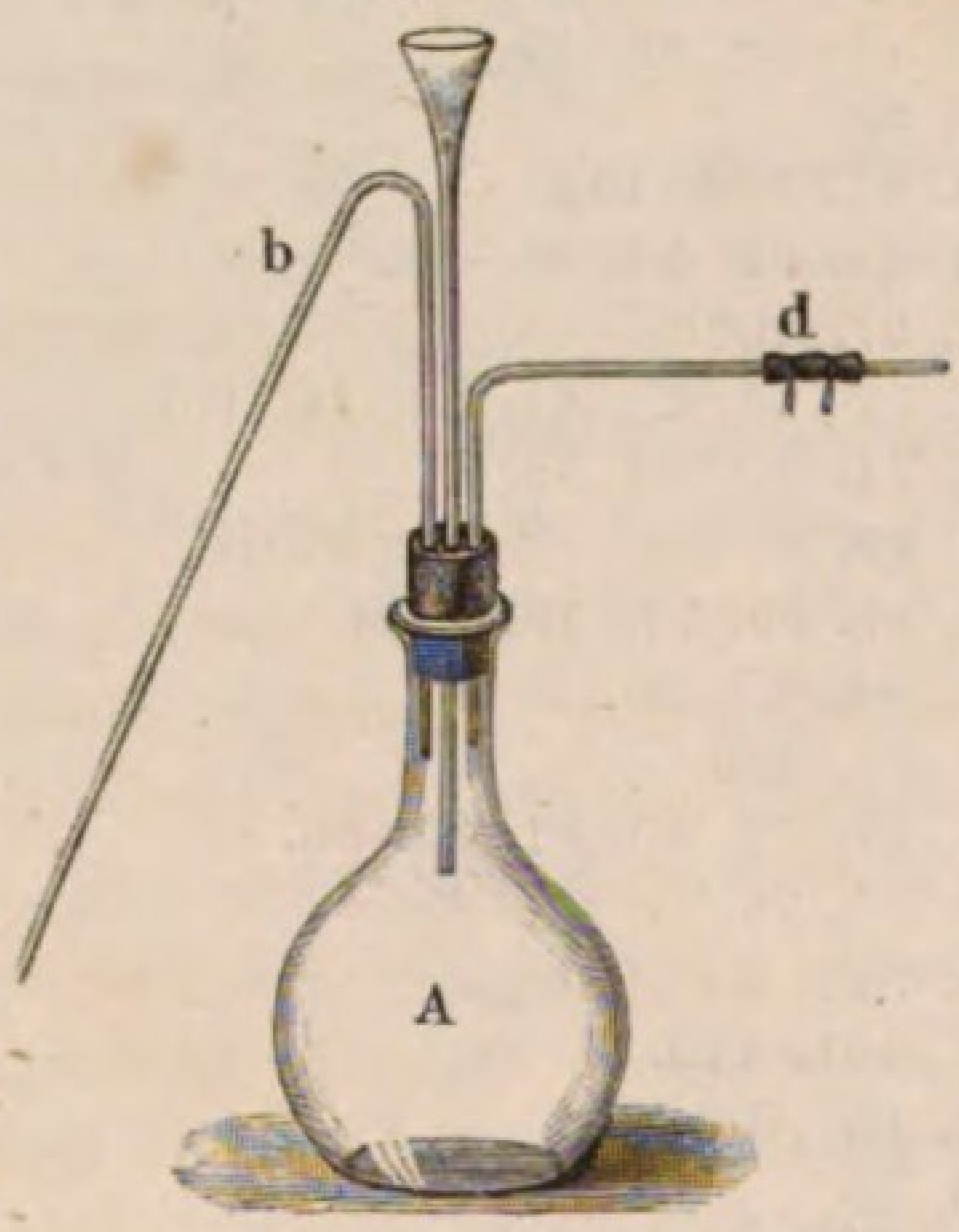
Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd von allen übrigen Basen der vierten Gruppe.

71 Man versetzt die in einem Kolben befindliche, etwas freie Säure enthaltende, hinlänglich verdünnte Lösung der Chlormetalle oder Nitrate, nicht aber der Sulfate (ist viel freie Säure zugegen, sättigt man den grössten Theil derselben mit kohlensaurem Natron) mit in Wasser fein geschlämmtem kohlensauren Baryt in mässigem Ueberschuss, verstopft und lässt in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Hierdurch wird Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd vollständig abgeschieden (die Abscheidung des Chromoxyds erfordert am meisten Zeit), während die anderen Basen gelöst bleiben; nur von Kobalt- und Nickeloxydul schlagen sich meist Spuren mit nieder, welchem Uebelstande sich aber, wenigstens was Nickel betrifft, durch Zusatz von Salmiak zu der zu fällenden Flüssigkeit vorbeugen lässt (Schwarzenberg*). Man decantirt, rührt mit kaltem Wasser auf,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

lässt absitzen, decantirt nochmals, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält ausser den gefällten Oxyden kohlensauren Baryt, das Filtrat ausser den nicht gefällten Oxyden ein Barytsalz.

Fig. 103.



Sollte Eisenoxydul zugegen gewesen sein, und man die Absicht hegen, dies auf die genannte Art von Eisenoxyd etc. zu trennen, so muss während der ganzen Operation die Luft abgeschlossen werden. Man nimmt alsdann die Auflösung der Substanz, die Fällung, wie das Auswaschen durch Decantation, in einem Kolben (*A* Fig. 103) vor, durch welchen man Kohlensäure leitet (*d*). Das Nachfüllen des ausgekochten und bei Luftabschluss, besser noch unter Einleiten von Kohlensäure, erkalteten Auswaschwassers geschieht durch ein Trichterrohr, das Ablassen durch einen im Kork verschiebbaren Heber (*b*), welche beide, mit Talg bestrichen, luftdicht im Stopfen eingepasst sind.

2. *Methode, welche auf der Ausfällung der Oxyde der vierten Gruppe durch Schwefelnatrium, beziehungsweise Schwefelammonium, aus durch Weinsteinsäure vermittelter alkalischer Lösung beruht.*

Thonerde und Chromoxyd von den Oxyden der vierten Gruppe. Man versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, dann mit reiner Natron- oder Kalilauge, bis die Flüssigkeit wieder klar ist*), fügt Schwefelnatrium zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr grünlich oder bräunlich gefärbt erscheint, decantirt, rührt den Niederschlag mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auf, decantirt nochmals, bringt nun den alle Metalle der vierten Gruppe enthaltenden Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus und trennt im Niederschlage die Metalle nach B. — Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt den Rückstand und trennt die Thonerde von der erzeugten Chromsäure nach §. 157. — Handelt es sich nur um die Trennung der Thonerde von den Oxyden der vierten Gruppe, so ist es vorzuziehen, die Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsteinsäure mit Ammon zu übersättigen und die in einem Kolben befindliche Lösung nach Zusatz 72

*) Chromoxyd und Zinkoxyd können zusammen nicht in alkalische Lösung gebracht werden (Chancel, Compt. rend. 43. 927; Journ. f. prakt. Chem. 70. 378).

von Salmiak mit Schwefelammonium zu fällen. Nach vollständigem Absitzen wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat dampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt und bestimmt im Rückstand die Thonerde.

B. Speciellere Methoden.

1. *Methoden, welche auf der Löslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien*) beruhen.*

a. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul und kleinen Mengen von Manganoxydul (nicht aber von Nickel- und Kobaltoxydul). 73
Man erhitzt die saure ziemlich concentrirte Lösung in einem Kolben zum Sieden, nimmt vom Feuer und reducirt das vorhandene Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron. Die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, fügt dann reine Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht längere Zeit. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss der Niederschlag schwarz und körnig werden, zum Zeichen, dass er in Oxyduloxyd übergegangen ist. (Das anfängliche, dem Kochen vorausgehende Stossen wird sowohl durch einen eingelegten, spiralförmigen Platindraht, als durch beständiges Hin- und Herbewegen der Flüssigkeit vermieden. Sobald dieselbe wirklich kocht, hört das Stossen von selbst auf.) Man lässt jetzt absitzen, indem man vom Feuer nimmt, giesst die klare Flüssigkeit durch ein nicht zu poröses Filter, kocht den Niederschlag nochmals mit neu zugefügter Aetzlauge und wäscht ihn erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali (um Spuren von organischen Materien zu zerstören), concentrirt durch Abdampfen und fällt daraus die Thonerde nach §. 105. a. (Journ. für prakt. Chem. 45. 261.). Das Kochen der gefällten Oxyde mit Natronlauge geschieht — wenn man eine etwas grosse Silber- oder Platinschale hat — besser in einer solchen. — Man vermeide wohl Thon- und Kieselerde enthaltende Kali- oder Natronlauge.

Ist Chromoxyd zugegen gewesen, so findet sich dies zwar der Hauptmasse nach bei dem Eisenoxyd, eine kleine Menge ist aber zu Chromsäure oxydirt worden und findet sich daher in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit.

b. Die in a. beschriebene Methode wird oft auch ausgeführt ohne Reduction des Eisenoxyds. Man fällt zuerst mit Ammon, decantirt, filtrirt, wäscht aus, bringt den Niederschlag noch feucht ohne Wasser anzuwenden in eine Platinschale und entfernt die Reste, welche noch am Filter haften, durch erwärmte Salzsäure, welche man in die Platinschale ablaufen

*) Statt Kali- oder Natronlauge kann zur Trennung der Thonerde von Eisen auch Aethylamin genommen werden (Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. 67. 148).

lässt. Das durch Auswaschen des Filters entstehende Waschwasser hebt man gesondert auf. Nachdem sich der Niederschlag in der Platinschale gelöst hat, fügt man sehr vorsichtig Aetzkali, auch wohl kohlensaures Natron, in concentrirter Lösung zu, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, erhitzt, zuletzt zum Kochen, entfernt die Lampe und bringt nun ein Stück reines Kalihydrat hinzu, gross genug, um den entstehenden Thonerdeniederschlag wieder aufzulösen, während das Eisenoxydhydrat ausgeschieden bleibt. Man spült jetzt die Platinschale in das das Waschwasser enthaltende Becherglas, wäscht endlich das Eisenoxyd erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem Filtrate nach a.

Enthält die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd und Thonerde durch Aetzkali getrennt werden sollen, Kalk oder Magnesia, so bleibt sehr leicht etwas Thonerde ungelöst.

c. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul, Kobalt- und Nickeloxydul. Man schmelzt die Oxyde mit Kalihydrat im Silbertiegel, kocht die Masse mit Wasser und filtrirt die alkalische, die Thonerde enthaltende Flüssigkeit von den thonerdefreien, aber kalihaltigen, Oxyden ab (H. Rose). 74

2. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium beruhen.*

a. Thonerde und Eisenoxyd von Manganoxydul. Man erhitzt die hinlänglich verdünnte, mit Salmiak versetzte, etwas saure Lösung zum Kochen, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu und lässt ohne Unterbrechung gelinde sieden, bis alles freie Ammoniak ausgetrieben ist, dann filtrirt man den das Eisenoxyd und die Thonerde enthaltenden Niederschlag (bei welchem sich, wenn wenig Mangan vorhanden war, nur unwägbare Spuren desselben befinden) von der das Mangan enthaltenden Flüssigkeit ab. Ist die Menge des letzteren bedeutend, so löst man nach unvollständigem Auswaschen den Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederholt die beschriebene Fällung. Resultate gut (H. Rose*). 75

b. Eisenoxyd von Kobaltoxydul und Nickeloxydul. Kleine Mengen Eisenoxyd lassen sich von Kobalt- und Nickeloxydul fast vollständig trennen, wenn man die Lösung mit Chlorammonium, dann mit überschüssigem Ammon versetzt, den Niederschlag oberflächlich auswäscht, wieder in Salzsäure löst, nochmals mit Ammon fällt, und diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Aus dem Filtrat sind Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisiren mit Essigsäure zu fällen. 76

*) Pogg. Annal. 110. 304 u. 307.

3. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten neutralisirter Lösungen in der Kochhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobalt- 77
oxydul, Zinkoxyd und anderen starken Basen.

Man versetzt die verdünnte Lösung mit viel Salmiak (auf 1 Oxyd mindestens 20 NH_4Cl), fügt kohlensaures Ammon in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und in sehr verdünnter Lösung zu, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder löst, was anfangs rasch, zuletzt langsamer geschieht. Der richtige Punkt ist getroffen, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren hat, ohne dass man jedoch einen Niederschlag derselben unterscheiden kann, und wenn sie — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird. Man erhitzt jetzt langsam zum Sieden und lässt dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisenoxyd scheidet sich als basisches Salz aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Man überzeugt sich durch Zusatz eines Tropfens Ammon, dass alles Eisen gefällt ist, setzt noch eine geringe Menge Ammon weiter zu, um das basische Eisensalz, welches Neigung hat sich beim Erkalten zu lösen, in Oxydhydrat überzuführen, und filtrirt alsdann. Die Flüssigkeit darf, wenn die Resultate genau werden sollen, im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd enthalten und muss von Schwefelsäure ziemlich frei sein, weil man bei deren Anwesenheit den richtigen Punkt der Sättigung nicht genau treffen kann. Herschel*), Schwarzenberg**). Beim Auswaschen des Niederschlages ist Salmiak enthaltendes Wasser reinem vorzuziehen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. In Verbindungen, welche 78
sich in Salzsäure schwer lösen, aber durch mässig concentrirte Schwefelsäure unter 326° C. zerlegt werden (beim Sieden oxydirt sich Eisenoxydul, indem Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, v. Kobell***), trennt Scheerer†) Eisenoxyd von Eisenoxydul, indem er die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre, welche während des ganzen Versuchs zu erhalten ist, bewerkstelligt, die Lösung durch Eintragen von luftfreien Eisstücken verdünnt, kohlensaures Ammon zufügt, bis die Säure fast abgestumpft ist, fein geriebenen Magnesit (nicht etwa Magnesia alba) zufügt und 10 bis 15 Minuten kocht. Alles Eisenoxyd wird auf diese Art gefällt. Das Auswaschen geschieht in ähnlicher Art, wie in (71) angegeben, mit Wasser, welches mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist. v. Kobell††) zieht zum Auflösen eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. starker Salzsäure vor. Meist lässt sich der Zweck

*) Annal. de Chim. et de Phys. 49. 306.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.
†) Pogg. Annal. 86. 91 u. 93. 448.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.

der Auflösung durch Erhitzen mit Salzsäure oder einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in zugeschmolzenen Röhren, welche auf 210° C. erhitzt werden, ohne alle Oxydation des Eisenoxyduls leicht erreichen (A. Mitscherlich).

4. *Methode, welche auf dem Verhalten der essigsauren Salze in der Siedhitze beruht.*

79 Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxydul, weniger gut Nickeloxydul. Man fällt das Eisenoxyd und die Thonerde nach §. 113. 1. d; der Niederschlag ist frei von Manganoxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd, er enthält aber etwas Nickeloxydul, sofern Nickel vorhanden gewesen ist, und lässt sich von diesem nur dadurch befreien, dass man den Niederschlag nach oberflächlichem Auswaschen wieder auflöst, die Fällung in gleicher Weise vornimmt und dies noch ein drittes Mal wiederholt. — Die Methode eignet sich mehr zur Abscheidung von Eisenoxyd oder von Eisenoxyd und Thonerde, als von Thonerde allein. Resultate gut.

5. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der bernsteinsauren Salze beruht.*

80 Eisenoxyd (und Thonerde) von Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel- und Kobaltoxydul. Man setzt zur Lösung, welche keine beträchtliche Menge von Schwefelsäure enthalten darf, sofern sie, wie dies gewöhnlich der Fall, sauer ist, Ammon bis die Flüssigkeit rothbraun geworden, dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammon (H. Rose) bis die Färbung tiefroth erscheint, endlich fällt man mit neutralem bernsteinsauren Alkali unter Anwendung gelinder Wärme, und filtrirt das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Die Art, wie der Niederschlag weiter zu behandeln ist, siehe 113. 1. c. Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig und namentlich dann zu empfehlen, wenn relativ viel Eisenoxyd zugegen ist. — Die Methode kann auch bei Anwesenheit von Thonerde benutzt werden. Diese fällt vollständig mit dem Eisenoxyd nieder. E. Mitscherlich, Pagels (Jahresber. v. Kopp u. Will 1858. 617).

6. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Lösungen zu Bleioxyd beruht.*

81 Eisenoxyd von Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. Man versetzt die salpetersaure Lösung, welche durch Abdampfen von dem grössten Theile der freien Säure befreit worden ist, nach Zusatz von Wasser mit Bleioxyd im Ueberschuss, kocht 10 Minuten und filtrirt das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz von dem Mangan, Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate ab. Nachdem man sowohl aus dem Niederschlage als aus dem Filtrate das Bleioxyd abgeschieden (§. 162), be-

stimmt man einerseits das Eisenoxyd, andererseits Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul (Fr. Field*).

7. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren oder der essigsauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff beruhen.*

a. Zinkoxyd von Thonerde und den Oxyden der vierten 82
Gruppe. Man fällt die von unorganischen Säuren freie überschüssige Essigsäure in genügender Menge enthaltende Lösung der essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff, wodurch nur das Zink niedergeschlagen wird (§. 108. b.), und säumt nicht zu lange mit dem Abfiltriren, da bei längerem Stehen leicht geringe Mengen von Schwefelnickel niederfallen. Die Oxyde erhält man in der Regel am leichtesten in essigsaurer Lösung, indem man sie in schwefelsaure Salze verwandelt und dann essigsauren Baryt in genügender Menge zufügt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne abzufiltriren, in die, nöthigenfalls noch mit Essigsäure versetzte, Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. — Fällt der Niederschlag, wie dies zuweilen der Fall ist, grau aus, so kann man, wenn mitgefälltes Schwefeleisen Ursache der Färbung ist, dadurch helfen, dass man gelinde erwärmt und dann nochmals Schwefelwasserstoff einleitet. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt ihn dann mit Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Zink nach §. 108. a. — In der von dem Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man, nach Ausfällung des Baryts, die anderen Oxyde. — Brunner hat insbesondere zur Trennung des Zinks vom Nickel eine etwas abweichende Fällungsmethode in Vorschlag gebracht**).

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und den 83
Oxyden des Eisens. Man fällt die salpetersäurefreie Lösung, nachdem man etwaige freie Säure durch Ammon abgestumpft hat, mit Schwefelammonium, fügt dann sehr verdünnte Salzsäure oder, wenn es sich nur um die Trennung von Mangan handelt, Essigsäure zu, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung, während man die Flüssigkeit öfters umrührt. Unter diesen Umständen löst sich Schwefelmangan und Schwefeleisen, während Schwefelkobalt und, wenngleich weniger vollkommen, Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Behandelt man die aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium neuerdings gefällten Schwefelmetalle nochmals auf gleiche Weise, so sind die Resultate sehr annähernd. Die Vorsicht erheischt aber hier eine Prüfung der gewogenen Kobalt- und Nickelverbindungen auf Mangan und Eisen dringend.

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und 84
Zinkoxyd.

*) Chem. News 1860 Nro. 1. p. 4.

**) Dingler's polyt. Journ. 150. 369; Chem. Centralbl. 1859. 26.

α. Man erhitzt das gewogene Gemenge der Oxyde in einem in eine Röhre geschobenen Porzellan- oder Platinschiffchen zum dunkeln Rothglühen, während man Schwefelwasserstoffgas darüber leitet. Nachdem die erzeugten Schwefelmetalle im Gasstrome erkaltet sind, digerirt man sie mehrere Stunden lang mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Schwefelmangan (und Schwefelzink) löst. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts bleiben rein zurück (Ebelmen*).

β. Man fällt mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht aus, glüht, mischt 1 Thl. mit 1,5 Thl. Schwefel und 0,75 Soda, erhitzt in einem Retörtchen möglichst stark $^1/_2$ Stunde lang. Nach dem Erkalten zieht man das erzeugte Schwefelzink (und Schwefelmangan) mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) aus (Brunner**).

8. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd.

α. Nach Rivot***). Man fällt mit Ammon, erhitzt, filtrirt, glüht, 85
wägt, zerreibt und wägt eine Portion in einem kleinen Porzellannachen ab. Diesen bringt man in eine horizontal liegende Porzellanröhre, in deren eines Ende man durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas einströmen lässt. Das andere Ende ist durch einen Stopfen verschlossen, in den eine engere, offene Glasröhre eingepasst ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate getrieben, erhitzt man die Porzellanröhre allmählich zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur so lange sich noch Wasser bildet (etwa 1 Stunde lang). Man lässt die Röhre unter fortwährendem Einströmen von Wasserstoff erkalten, nimmt den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des an Eisen zu Oxyd gebunden gewesenen Sauerstoffs an. — Will man die Oxyde getrennt bestimmen, was namentlich dann nöthig erscheint, wenn viel Thonerde und wenig Eisenoxyd zugegen ist, so behandelt man das Gemenge von Thonerde, Chromoxyd und metallischem Eisen mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 30 bis 40 Wasser (oder mit Wasser, dem man nach und nach sehr wenig Salpetersäure zusetzt). Das Eisen löst sich, Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück. Diese wägt man direct, jenes fällt man nach Kochen der Lösung durch Ammon. — Die Probeanalysen, welche Rivot mittheilte, sind sehr befriedigend. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn viel Thonerde und wenig Eisen vorhanden ist.

β. Deville leitet, nach geschehener Reduction durch Wasserstoff (wie in α.), erst Chlorwasserstoff, dann wieder Wasserstoff durch die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 329. Ebelmen hat sein Verfahren nur zur Trennung des Co O und Ni O von Mn O angegeben.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364. Brunner hat die Methode nur für Nickel und Zink angegeben.

***) Annal. de Chim. et de Phys. XXX. 188; Journ. f. prakt. Chem. 51. 338.

Röhre. Die Thonerde bleibt rein zurück, das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür und wird entweder aus dem Verlust oder direct bestimmt. Soll letzteres geschehen, so löst man das in den Röhren und der tubulirten Vorlage befindliche Chlorür dadurch auf, dass man verdünnte Salzsäure zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in die Porzellanröhre leitet. Der Tubulus der Vorlage wird dabei abwärts gerichtet. (Deville hat seine Methode nur zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde benutzt; offenbar wird sie sich aber auch zu der des Eisenoxyds von Chromoxyd eignen.)

Anhang: *Zerlegung des Chromeisensteins* (nach Rivot*).

Man behandelt das fein gepulverte und geschlämmte Mineral nach 86
α. Bei lebhafter Rothglühhitze wird in einer Stunde alles Eisenoxydul reducirt. Man digerirt die im Wasserstoffstrome erkaltete Masse 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure und hat dann Eisen, Kalk und Magnesia in Lösung, — Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure im Rückstande.

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Nach Ull- 87
gren**) fällt man unter den beim Zink nöthigen Vorsichtsmaassregeln (§. 108) die Lösung mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man zerreibt ihn alsdann fein, bringt einen abgewogenen Theil des Pulvers in die Kugel einer Kugelröhre und erhitzt dieselbe, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff hindurchleitet, zum anfangenden Glühen. Sobald kein Wasser mehr gebildet wird, lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten. Sie enthält alles Kobalt und Nickel als Metall, alles Zink als Oxyd. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme (z. B. bei 40° C.) gelassen. Das Zinkoxyd löst sich hierbei vollständig auf unter Zurücklassung des Kobalts und Nickels, welche noch mehrmals mit kohlensaurem Ammon ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden. Die Quantität des Zinkoxyds erfährt man durch behutsames Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes. — Das Kobalt bleibt leicht alkalihaltig (§. 111).

9. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul. Man 88
scheidet zuerst die Oxyde in reiner Form ab. Dies geschieht bei einer von Ammonsalzen freien Lösung durch Fällung mit Natronlauge. Bei Gegenwart von sehr viel Ammonsalzen fällt man am zweckmässigsten

*) Journ. f. prakt. Chem. 51. 347. **) Berzelius' Jahresbericht 21. 145.

mit Schwefelammonium, löst die ausgewaschenen Schwefelmetalle in Königswasser und fällt alsdann diese Lösung mit Natronlauge.

Die Oxyde oder einen gewogenen Theil derselben bringt man in eine Kugelröhre und setzt sie in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas einer mässigen Glühhitze aus, bis sie völlig in Chlormetalle verwandelt sind, bis demnach kein Wasser mehr gebildet wird, wozu eine lange Zeit erforderlich ist. — Man leitet alsdann, während man die Kugel stark erhitzt, trockenes Wasserstoffgas über die Chlormetalle und setzt dies so lange fort, bis nur noch schwache Nebel bemerklich sind, wenn man einen mit Ammon befeuchteten Glasstab dem Ausgange der Kugelröhre nähert. Kobalt- und Nickelchlorür werden hierdurch zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. — Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und stellt sodann die Kugelröhre in einen Cylinder mit Wasser. Das Chlormangan kommt zum grossen Theil in Lösung, zum kleineren schwimmt es als braune Flocken in der Flüssigkeit umher; Kobalt und Nickel setzen sich rasch ab. Man giesst die Lösung sammt den suspendirten leichten Flocken ab, wäscht das Kobalt und Nickel auf einem gewogenen Filter zuerst mit ein wenig ganz verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ab, trocknet und wägt es (vergl. übrigens auch hier §. 111. b.). Die abgegossene Flüssigkeit sammt den Waschwassern concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällt das Mangan mit kohlensaurem Natron (§. 109). — Resultate genau (H. Rose).

10. *Methoden, die auf der verschiedenen Fähigkeit, durch Oxydationsmittel in höhere Oxyde, oder durch Chlor in höhere Chloride übergeführt zu werden, beruhen.*

a. Chromoxyd von allen Oxyden der vierten Gruppe. 89
Man schmelzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, vergl. §. 157, kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine nicht zu kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 130, im Rückstande die Basen der vierten Gruppe. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letzteren jedoch nur theilsweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bilden. Beim Kochen mit Wasser kommen diese nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, — das durch die Bildung des letzteren entstandene Manganhyperoxyd, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das mangansaure und übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Hyperoxyd. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstande alle Metalle der vierten Gruppe. — Ist Thonerde zugegen gewesen, so findet sich dieselbe theilweise bei den

Metalloxyden der vierten Gruppe, theilweise als Thonerde-Alkali im Filtrate. Mit diesem ist alsdann nach (53) zu verfahren.

Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul, dem Chromeisenstein, zu thun, so genügt die angegebene Methode nicht, um die Aufschliessung vollständig zu erreichen. Man wähle alsdann eine der folgenden bewährten Methoden:

α. 0,5 Grm. des zum unfühlbaren Pulver zerriebenen Erzes schmelze man in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Temperatur etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fliessen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten wird die Hitze so weit erforderlich gesteigert, um das zweite Aequivalent Schwefelsäure auszutreiben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zu zersetzen. Zu der geshmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt etwas ungelöst, so muss mit diesem Antheile unaufgeschlossenen Erzes die genannte Operation wiederholt werden. Die Methode, einen solchen Rückstand von der Menge des genommenen Erzes abzuziehen, ist verwerflich, weil der Rückstand nie die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes hat. Die alkalische Lösung, welche neben dem chromsauren Alkali oft etwas kieselsaures, titansaures, mangansaures und Thonerde-Alkali enthält, verdampft man mit überschüssigem salpetersauren Ammon im Wasserbade fast zur Trockne und bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Bei Zusatz von Wasser bleiben alsdann Kieselsäure, Thonerde, Titansäure und Manganoxyd ungelöst, während die Chromsäure in Lösung übergeht und in dieser nach §. 130 zu bestimmen ist (T. S. Hunt, F. A. Genth *). 90

β. Man trägt in 8 Thle. geschmolzenen Borax 1 Thl. des feingepulverten Erzes, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmählich 3 Thle. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindraht umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist dann alles Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt, welches man durch Kochen mit Wasser löst. Der Rückstand muss sich 91

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 498.

vollständig in Salzsäure lösen (Hart*). Calvert**) glüht die feingepulverten Chromerze mit 3 bis 4 Thln. Natronkalk und 1 Thl. salpetersaurem Natron 2 Stunden lang zum Behufe ihrer Aufschliessung.

b. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul, Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Gibbs***). Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd und verfährt genau wie bei der Trennung des Mangans von der Magnesia (63). 92

c. Kobaltoxydul von Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von den Oxyden des Eisens). Nach H. Rose's neueren Versuchen †) lässt sich mittelst Bleihyperoxyds ebenso wie das Manganoxydul auch das Kobaltoxydul vollständig fällen, was Gibbs früher nicht gelungen war. Man kocht die Lösung der schwefelsauren Salze (ob auch der Chlormetalle und salpetersauren Salze, ist noch zu untersuchen) mit braunem Bleihyperoxyd. Die anfangs rothe Lösung färbt sich bei Anwesenheit von Nickel grün. Man trennt Niederschlag und Lösung, und wäscht jenen erst durch wiederholtes Auskochen, dann auf dem Filter aus. Nachdem man im Filtrat die Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff gefällt hat, bestimmt man Nickel oder Zink nach §. 108. oder §. 110. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, filtrirt das Chlorblei und schwefelsaure Bleioxyd ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und bestimmt das Kobalt nach §. 111. Die von H. Rose angeführte Beleganalyse ist ziemlich befriedigend. 93

d. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Schiel††), Rivot, Beudant und Daguin†††) durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung, siehe (64). 94

e. Kobalt- und Manganoxydul von Nickeloxydul (nach H. Rose*†). Man verdünnt die salzsaure, in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung so mit Wasser, dass auf 2 Grm. der Metalloxyde 1 Liter Wasser kommt, leitet so lange Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt und der leere Raum des Kolbens damit erfüllt ist, setzt aufgeschlämmten kohlensauren Kalk im Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen und filtrirt das gefällte Kobalt- und Manganoxyd von der alles Nickel enthaltenden Flüssigkeit ab. — Statt des Chlors hat Henry mit gutem Erfolge Brom 95

*) Chem. Gaz. 1855. S. 458; Journ. f. prakt. Chem. 67. 320.

**) Chem. Gaz. 1852. S. 280; Journ. f. prakt. Chem. 57. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 56.

†) Pogg. Annal. 110. 413.

††) Sillim. Journ. 15. 275. — Schiel spricht nur von der Trennung des Mangans von Eisen (?) und Nickel, offenbar muss es aber eben so gut auch von Thonerde und Zink geschieden werden können.

†††) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 130.

*†) Pogg. Annal. 71. 545.

angewandt. Denham Smith empfiehlt Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, die durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig zersetzt worden ist, so dass kein unterchlorigsaures Salz unzersetzt übrig bleibt (anderenfalls würde Nickel mit gefällt werden). — H. Rose*) gibt neuerdings an, dass in dem nach dieser Methode von Kobalt getrennten Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis noch etwas Kobalt nachgewiesen werden könne.

11. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der oxalsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul und Nickeloxydul von Eisenoxyd. Man fällt die die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalihydrat in der Siedhitze, wäscht den Niederschlag aus und digerirt ihn mit einer Lösung von Oxalsäure mehrere Tage lang unter Abhaltung des Sonnenlichtes. Es löst sich alsdann das Eisenoxyd, während das oxalsaure Nickeloxydul und Kobaltoxydul fast vollständig zurückbleiben. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit einer wässerigen Oxalsäurelösung aus, trocknet und glüht im Wasserstoffstrom, wobei metallisches Nickel und Kobalt zurückbleiben. — Resultate ziemlich genau. H. Rose**). 96

12. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der salpetrigsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Nickeloxydul, auch von Manganoxydul 97
und Zinkoxyd. Die Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaures Kobaltoxydkali, welche zuerst von Fischer***), später von A. Stromeyer†) empfohlen worden ist, wurde neuerdings von H. Rose††) als unstreitig beste Methode zur Trennung des Kobalts und Nickels bezeichnet, und ganz zu demselben Resultate bin auch ich gelangt. Man verfährt am besten in folgender Weise. Die Lösung der Oxyde, aus welcher etwa anwesendes Eisen zuvor abgeschieden sein muss, wird stark concentrirt, dann, wenn sie viel freie Säure enthält, mit Kalihydrat neutralisirt. Man fügt alsdann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche man zuvor mit Essigsäure neutralisirt und von etwa ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt hat, in genügender Menge zu, und endlich Essigsäure, bis ein durch Kaliüberschuss etwa entstandener flockiger Niederschlag wieder gelöst und die Flüssigkeit entschieden sauer ist. Man lässt die Flüssigkeit mindestens 24 Stunden an einem gelinde warmen Ort stehen, nimmt mit der Pipette eine Probe der überstehenden Flüssigkeit heraus, versetzt diese wieder mit salpetrigsaurem Kali und erwartet, ob darin nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist die Ausfällung beendigt, andernfalls

*) Pogg. Annal. 110. 412. — **) Traité complet de Chimie analytique 1862. p. 188 u. 211. — ***) Pogg. Annal. 72. 477. — †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218. — ††) Pogg. Annal. 110. 412.

muss die Probe zur Hauptlösung zurückgegeben, diese mit mehr salpetrigsaurem Kali versetzt und nach längerem Stehen in gleicher Weise geprüft werden. So, aber auch nur so kann man sichere Ueberzeugung von der völligen Ausfällung des Kobalts erlangen. Man filtrirt endlich ab und behandelt den Niederschlag, wenn man ihn nach der Methode von Stromeyer oder nach der von Genth und Gibbs bestimmen will, nach §. 111. 4. — H. Rose empfiehlt, den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium oder von schwefelsaurem Kali auszuwaschen, ihn alsdann in Salzsäure zu lösen, aus der Lösung das Kobaltoxydul mit Kalihydrat zu fällen, es nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom zu glühen, das Kobalt nochmals auszuwaschen und endlich zu wägen. — Ich glaube, dass die Methode von Genth und Gibbs, das Wägen des durch Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure erhaltenen Gemenges von 2 (Co O, SO_3) + 3 (K O, SO_3), mindestens gleich empfehlenswerth ist.

13. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der phosphorsauren Salze beruht.*

Mangan von Nickel und Kobalt. Man versetzt die warme Lösung der Sulfate oder Chlorüre mit Salmiak und Ammon, dann mit Phosphorsäure (Ammon muss stark vorwaltend bleiben). Es scheidet sich 2 Mn O, NH_4O, PO_5 + 2 H O, welches geglüht zu 2 Mn O, PO_5 wird, als weisser Niederschlag aus, während alles Nickel vollständig gelöst bleibt. Ist Kobalt zugegen, so muss der Niederschlag, um ihn von der zuerst mit niedergefallenen kleinen Menge desselben zu reinigen, in Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammon gefällt werden. Der Niederschlag wird bald nach der Fällung krystallinisch, er ist mit ammoniakalischer Salmiaklösung auszuwaschen (T. H. Henry*). Die Belege sind befriedigend. 98

14. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten zu Cyankalium beruhen.*

a. Thonerde von Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt Cyankalium in genügender Menge zu und digerirt in der Kälte, bis die gefällten kohlensauren Salze des Zinkoxyds, Kobalt- und Nickeloxyduls wieder gelöst sind. Die abgeschiedene Thonerde wird abfiltrirt und ausgewaschen. Da sie alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammon gefällt werden (Fresenius und Haidlen**). 99

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

Nach Liebig***). Man versetzt die von anderen Oxyden freie Lösung beider Oxyde mit Blausäure, dann mit Kalilauge und erwärmt bis Alles gelöst ist. (Statt Blausäure und Kali kann man auch cyansäure- 100

*) Philos. Mag. 16 Nro. 106. 197. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 244.

freies Cyankalium anwenden). Die rothgelbe Lösung erhitzt man — um die freie Blausäure zu entfernen — zum Sieden. Hierdurch geht das Cyankobalt-Cyankalium (K Cy, Co Cy), welches man anfangs in Lösung hatte, unter Wasserstoffentwickelung in Kobaltidcyankalium (Co_2 Cy_6, 3 K) über *), während das in der Lösung enthaltene Cyannickel-Cyankalium sich nicht verändert. Man setzt nun der warmen Auflösung feingeriebenes und aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu und kocht. Hierdurch wird alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt. (War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit demselben alkalisch). Der anfangs grünliche, bei Quecksilberoxydüberschuss gelbgraue Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht; es bleibt reines Nickeloxydul.

Um im Filtrat das Kobalt zu bestimmen, übersättigt man dasselbe mit Essigsäure, fällt mit Kupfervitriol in der Siedhitze, kocht eine Zeit lang, filtrirt das gefällte Kobaltidcyankupfer (Co_2 Cy_6, 3 Cu + 7 H O) ab, zersetzt es durch Kochen mit Kalilauge und berechnet aus dem gewogenen Kupferoxyd die Menge des Kobaltes. — Bequemer und directer ist folgendes von Wöhler **) zugefügte Verfahren. Man neutralisirt das Filtrat fast mit Salpetersäure (schwach alkalische Reaction schadet nichts) und fügt eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu. Der weisse, alles Kobalt enthaltende Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber lässt sich leicht auswaschen und liefert, unter Luftzutritt geglüht, reines Kobaltoxyduloxyd (welches am sichersten mit Wasserstoff reducirt wird, §. 111).

Statt das Nickel mit Quecksilberoxyd auszufällen, kann man, nach Liebig ***), die durch Kochen von der freien Blausäure befreite und erkaltete Lösung mit Chlor übersättigen und den sich bildenden Niederschlag von Cyannickel durch Zusatz von Natron- oder Kalilauge stets wieder in Auflösung bringen. Das Chlor hat auf das Kobaltidcyankalium keine Wirkung, während das Cyannickel-Cyankalium zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird.

c. Kobaltoxydul von Zinkoxyd. Man fügt zu der etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösung beider Oxyde so viel gewöhnliches (nach Liebig's Methode bereitetes) Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde. — Man mischt alsdann die Lösung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis das erst niedergefallene Kobaltidcyanzink gelöst und alle Blau- 101

*) 2 (Co Cy, K Cy) + K Cy + H Cy = (Co_2 Cy_6, 3 K) + H.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 128.

säure ausgetrieben ist. Man setzt jetzt Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidcyankalium und alles Zink als Zinkoxyd-Alkali enthalten sei), und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff (§. 108). Mit dem Filtrate verfährt man, um das Kobalt zu bestimmen, nach (100). — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und vollständig (Fresenius und Haidlen).

d. Kobaltoxydul von Manganoxydul. Man versetzt die Lö- 102
sung beider mit Blausäure, dann mit Kali- oder Natronlauge und erwärmt. War die Menge der Blausäure genügend, so löst sich das zuerst niedergefallene Kobaltcyanür völlig wieder auf, während das Mangancyanür grösserentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt und verfährt mit dem Filtrate genau wie bei der Scheidung des Kobalts von Nickel. Die beiden Manganniederschläge glüht man zusammen. Wenn das beigemengte Quecksilberoxyd entwichen ist, bleibt Manganoxyduloxyd. — Man ersieht, dass sich somit Kobalt auch von Nickel und Mangan gleichzeitig trennen lässt. Man erhält in dem Fall den gelöst gewesenen Theil des Mangans beim Nickeloxydul. — Vergl. auch Flajolot, Journ. f. prakt. Chem. 61. 110.

e. Nickeloxydul von Zinkoxyd.

Man vermischt die concentrirte Auflösung beider mit überschüssiger 103
concentrirter reiner Kalilauge, dann mit soviel wässeriger Blausäure, dass sich der Niederschlag wieder klar löst, fügt eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) zu, lässt das gefällte Schwefelzink in Digestionswärme absitzen, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Nickel, indem man mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt und abdampft und endlich mit Kalilauge fällt (Wöhler*).

15. *Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Zinks beruhen.*

a. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Berzelius**) 104
gibt zur absoluten Scheidung des Kobalts und Nickels vom Zink folgende Methode an. Man fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das etwas Zinkoxyd enthaltende Nickel- und Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 108). — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man, mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker, erhitzt langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89. 376.
**) Berzelius' Jahresbericht 21. 144.

Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Nickel und Kobalt bleiben zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure und bestimmt die Oxyde durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlages. Die Differenz dieses Gewichtes und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit niedergefallenen Zinkoxyds. — Diese Methode kann nur bei der Trennung des Nickels vom Zink ganz genaue Resultate liefern (vergl. §. 111. b.).

b. Zink von Eisen in Legirungen. Nach Bobierre lassen 105
sich dieselben leicht und sicher analysiren, indem man sie im Wasserstoffgasstrome glüht (130).

16. *Methoden, die auf der volumetrischen Bestimmung eines Körpers und Ermittelung des anderen aus der Differenz beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde. Man fällt beide mit Ammon 106
§. 105. a. und §. 113. 1.). Den gewogenen Rückstand löst man ganz oder von demselben einen aliquoten Theil durch Digestion mit concentrirter Salzsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 3. a. oder b. In Betreff der Titrirung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis erinnere ich nachdrücklich an das Seite 425 Gesagte. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Diese Methode ist vortrefflich und namentlich dann empfehlenswerth, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist. Stehen irgend grössere Mengen von Substanz zu Gebote, so ist es natürlicher Weise weit bequemer, die Lösung durch Wägung oder Messen in zwei Theile zu theilen und in einem Eisenoxyd + Thonerde, im anderen aber das Eisen zu bestimmen. — Anstatt das Eisen maassanalytisch zu bestimmen, kann man es auch, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon, mit Schwefelammonium fällen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul (Zinkoxyd, Nickeloxydul).

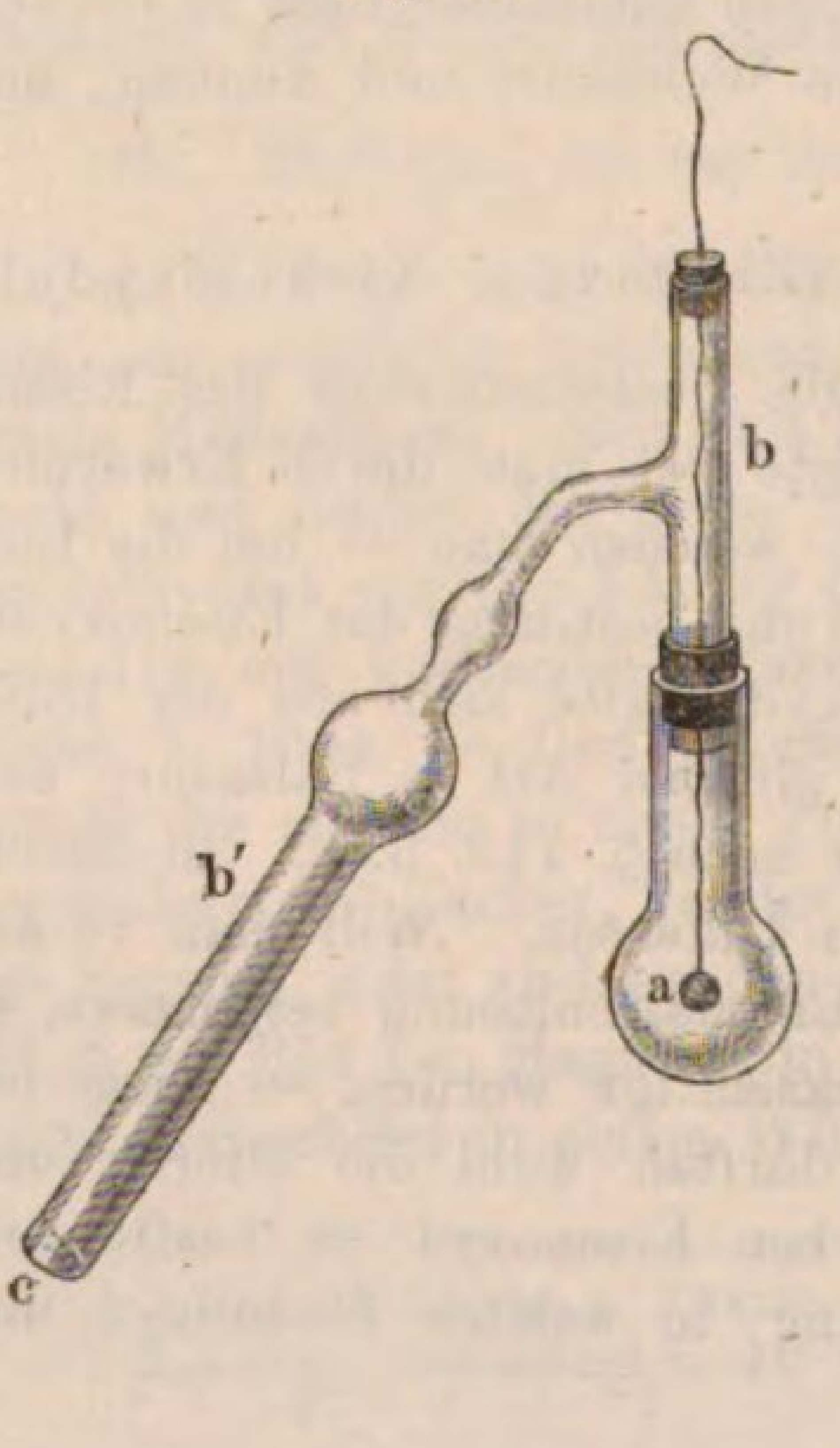
α. Man bestimmt in einer Probe die Gesammtmenge des Eisens 107
als Oxyd, oder maassanalytisch. Eine zweite löst man durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einem Kolben, durch welchen man — um die Luft abzuhalten — Kohlensäure leitet, verdünnt und bestimmt das Eisenoxydul volumetrisch (§. 112. 2. a.). Das Eisenoxyd ergibt sich aus der Differenz. Oder man löst die Verbindung in gleicher Art in Salzsäure und bestimmt das Eisenchlorid mit Zinnchlorür nach §. 113. 3. b. In diesem Falle ergibt sich das Eisenoxydul aus der Differenz. Will man in der salzsauren Lösung das Eisenchlorür mit Chamäleonlösung bestimmen, so muss das Seite 425 Gesagte genau berücksichtigt werden. — Diese bequemen und einfachen Verfahrungsweisen dürften wohl die älteren und complicirteren Methoden, Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen, allmählich verdrängen. Ist die Verbindung, in welcher Eisenoxyd und

Oxydul bestimmt werden soll, durch Säuren schwer zersetzbar, so erhitzt man sie mit einem Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 210 ° C. (Mitscherlich) (vergl. Seite 378), oder man schmelzt sie, wenn dies den Zweck etwa nicht erreichen liesse, mit Borax (1 Thl. Mineral, 5 bis 6 Thle. Boraxglas) in einem Retörtchen zusammen, welches mit einer Stickstoff (durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt) enthaltenden Flasche communicirt (eine Kohlensäureatmosphäre ist weniger zu empfehlen). Die mit dem Glase zerriebene Masse löst man dann in einer Kohlensäureatmosphäre in kochender Salzsäure (Hermann, v. Kobell).

Auch neben Zinkoxyd, Nickeloxydul etc. lässt sich das Eisen ohne Schwierigkeit maassanalytisch bestimmen und sehr oft ist es wirklicher Scheidung vorzuziehen, in einem Theil der Lösung Eisenoxyd + Zinkoxyd oder + Nickeloxydul, in einem andern das Eisen allein zu ermitteln und somit das beigemengte Oxyd aus der Differenz zu finden. Doch darf dies nur geschehen, wenn das Eisen in relativ geringer Menge vorhanden ist.

β. Eisenoxyd von Eisenoxydul, nach Bunsen. Man füllt das Kölbchen *d* (Fig. 66, §. 130) zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure bringt. Sodann wirft man die in einem offenen kurzen Röhrchen abgewogene und befindliche Substanz und endlich eine abgewogene, etwas überschüssige Menge saures chromsaures Kali, die sich ebenfalls in einem solchen Röhrchen befindet, in das Kölbchen, steckt das Entwickelungsrohr auf und verfährt im Uebrigen nach §. 130. d. *β.* Man erhält natürlicherweise weniger freies Jod, als wenn mit dem chromsauren Kali kein Eisenoxydul aufgelöst worden wäre, indem ein Theil des entbundenen Chlors verwendet wird, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und zwar entspricht je 1 Aeq. Jod, welches man weniger erhält, als dem angewandten chromsauren Kali entspricht, 2 Aeq. Eisenoxydul.

Fig. 83.



Will man in einer zweiten Probe die Gesammtmenge des Eisens bestimmen, so löst man die Probe ebenfalls in dem Kölbchen in Salzsäure auf und bewirkt die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzu-

tritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsatze *bb'*, Fig. 83.

Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, dass die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlensaures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit in das Kölbchen ab und entfernt *bb'*. Nach raschem Zusatze des abgewogenen chromsauren Kalis verfährt man nun wie eben angegeben.

c. Manganoxydul von Thonerde und Eisenoxyd, nach Krieger*). Man fällt mit kohlensaurem Natron, digerirt den Niederschlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit, wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aufs Beste aus, trocknet, glüht und bestimmt in einer Probe das Mangan wie in (67). Man beachte, dass der Niederschlag das Mangan als Mn_3O_4 enthält. 108

d. Manganoxydul von Zinkoxyd, nach Krieger. Man fällt mit kohlensaurem Natron kochend, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht. Der Niederschlag ist, wenn die Menge des Zinks genügend war, $ZnO + xMn_2O_3$. Man wägt eine Portion ab und bestimmt das Mangan wie in (67). — Bei unzureichendem Zinkgehalte verfährt man nach (67. N. B.). 109

17. *Indirecte Methode.*

Eisenoxyd von Eisenoxydul. Von den vielen indirecten Methoden, welche in Vorschlag gekommen, durch Einführung der maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Eisens aber ziemlich entbehrlich geworden sind, erwähne ich nur die folgende: Man löst im Kohlensäurestrom in Salzsäure, setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und lässt das ausgeschiedene reducirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 123. In der Auflösung oder in einer anderen Portion der Substanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschiedenes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6 FeCl + AuCl_3 = 3 Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose). 110

IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons.

§ 161.

Da die genannten Oxyde bei der Analyse der meisten Silicate und auch sonst in vielen Fällen neben einander vorkommen, so widme ich den zu ihrer Trennung dienenden combinirten Verfahrungsweisen einen besonderen Paragraphen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 261.

1. *Methode, welche auf der Anwendung des kohlensauren Baryts beruht. Dieselbe ist namentlich empfehlenswerth, wenn das Gemenge wenig Kalk enthält.*

Man fällt das Eisen (welches als Oxyd vorhanden sein muss) und 111
die Thonerde durch kohlensauren Baryt*) und trennt beide nach einer der im §. 160 angegebenen Methode, nachdem zuvor der Baryt abgeschieden worden ist. — Aus dem Filtrate fällt man entweder, was ich in der Regel vorziehe, das Mangan durch gelbliches Schwefelammonium (59), oder — nach Zusatz von ein wenig Salzsäure und Sättigen mit Chlor — durch kohlensauren Baryt (65), oder — nach Gibbs' Vorschlag — mit Bleihyperoxyd (63). — Wählte man ersteres, so ist der Niederschlag des Schwefelmangans in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, abzufiltriren und das Mangan nach §. 109. 1. a. oder 2. zu bestimmen; fällte man mit kohlensaurem Baryt, so ist im Niederschlage das Mangan nach §. 159 zu trennen; wandte man Bleihyperoxyd an, so verfährt man mit dem entstandenen Niederschlage nach §. 162. — Man fällt jetzt die verdünnte Lösung mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, fällt — bei Anwendung des Bleihyperoxyds — die letzten Bleispuren mit Schwefelwasserstoff, dann den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und trennt die Magnesia von den Alkalien nach einer der in §. 153 angegebenen Methoden.

Bei grösseren Mengen Thonerde und kleinen von Eisen und Mangan kann man auch die etwas freie Säure enthaltende Lösung zuerst mit Chlor sättigen, dann mit kohlensaurem Baryt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd zugleich fällen, den Niederschlag in Salzsäure lösen, den Baryt durch Schwefelsäure im kleinsten Ueberschuss, dann die drei Basen durch kohlensaures Natron fällen und den Niederschlag, nach bestem Auswaschen, glühen und wägen; er enthält das Mangan als Mn_3O_4. Bestimmt man nun dieses nach (108) und das Eisenoxyd nach §. 113. 3. b. (S. 241) volumetrisch, so ergibt sich die Thonerde aus der Differenz. Man ersieht leicht, dass man eine und dieselbe Probe erst zur Mangan-, dann zur Eisenbestimmung verwenden kann. Bei dieser Methode ist nur das Bedenken, dass man gar leicht einen kleinen Ueberschus von Thonerde findet, indem dieselbe, mit fixem Alkali gefällt, durch Auswaschen kaum ganz davon zu befreien ist. Man kann daher die gemeinsame Fällung der Thonerde, des Eisens und Mangans auch mit Ammon vornehmen, nachdem man die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt oder mit unterchloriger Säure versetzt hat. Doch ist es dann räthlich, den Niederschlag erst

*) Ehe man den kohlensauren Baryt zuzetzt, ist es unumgänglich nöthig, zu prüfen, ob aus der salzsauren Lösung desselben durch Schwefelsäure Alles ausgefällt wird, so zwar, dass das Filtrat, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lässt.

nach längerem Stehen bei Luftabschluss abzufiltriren. Auch muss man sich mit Sorgfalt überzeugen, dass im Filtrat kein Mangan mehr enthalten ist, was durch Zusatz von Schwefelammonium und längeres Hinstellen geschehen kann.

2. *Methode, welche auf der Anwendung essigsaurer oder ameisensaurer Alkalien beruht.*

Man entfernt zunächst etwa vorhandenen zu grossen Säureüberschuss 112
durch Abdampfen, verdünnt, fügt kohlensaures Natron*) zu, bis fast neutral (ein bleibender Niederschlag darf noch nicht entstanden sein), dann essigsaures oder ameisensaures Natron und verfährt überhaupt nach 113. 1. d. (Seite 239). Der Niederschlag wird nach bestem Auswaschen getrocknet, geglüht, gewogen. Man löst ihn entweder in concentrirter Salzsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs etc. nach §. 113. 3. b. (S. 241), oder man digerirt mit dem 16fachen Gewichte einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser oder schmelzt andauernd mit saurem schwefelsauren Kali, löst in Wasser und bestimmt das Eisen nach §. 113. 3. a. (Seite 240). Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Bleibt beim Auflösen des Niederschlages Kieselsäure ungelöst, so ist sie abzufiltriren, zu glühen, zu wägen und von der Thonerde abzuziehen. — Aus dem das Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthaltenden Filtrate fällt man das erstere durch Schwefelammonium (59) oder Chlor (64) (65), schlägt, nachdem man betreffenden Falles den Schwefelammoniumüberschuss durch Einkochen mit Salzsäure zersetzt und den Schwefel abfiltrirt hat, den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon und endlich nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, aus der salzsauren Lösung des Rückstandes die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nieder. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so scheidet man die Magnesia nach einer der §. 153. 4. angegebenen Methoden ab. — Dieses Verfahren ist bequem und entspricht seinem Zwecke sehr gut.

3. *Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelammoniums beruht.*

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit nach Zu- 113
satz von Salmiak mit Ammon, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt, dann mit gelblichem Schwefelammonium, füllt den Kolben mit Wasser fast voll, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte absitzen, filtrirt den aus Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. — Im Filtrate trennt man Kalk, Magnesia und die Alkalien wie in (112). Den Niederschlag löst man in Salzsäure

*) Sollen im Filtrate die Alkalien bestimmt werden, so muss man die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze ersetzen.

und trennt Thonerde von Eisen und Mangan nach (72) oder (73), dann Eisen und Mangan etwa durch bernsteinsaures Ammon (80).

Die folgenden Methoden sind namentlich bequem, wenn Mangan nicht oder nur in geringerer Menge zugegen ist.

4. *Methoden, welche auf der Anwendung des Ammons beruhen.*

a. Man fällt unter den (75) angegebenen Vorsichtsmaassregeln und 114
unter Zusatz einer relativ grossen Menge von Salmiak die alles Eisen als Oxyd enthaltende Lösung durch Ammon. Der Niederschlag enthält alles Eisenoxyd und auch fast die ganze Menge der Thonerde (eine sehr kleine Quantität der letzteren bleibt öfters in Lösung), auch wohl eine Spur Magnesia. Man decantirt, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag und behandelt ihn dann nach einer der (111) angegebenen Methoden. Bleibt Kieselsäure ungelöst, so ist solche zu bestimmen und abzuziehen. — Bei stark vorwaltender Thonerde oder grossem Gehalte an Magnesia versetzt man die salzsaure oder schwefelsaure Lösung mit reinem Kali im Ueberschuss, erhitzt, filtrirt und trennt in dem Niederschlage Eisenoxyd und etwa hier vorhandene Magnesiaspuren nach (62) a. — Die von der Thonerde und dem Eisenoxyde abfiltrirte Lösung concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt und bestimmt das Mangan nach §. 109. 2 als Mangansulfür, dann im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien nach (112). Das gewogene Mangansulfür digerirt man mit Salzsäure, schmelzt einen etwa bleibenden Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali und prüft die vereinigten Lösungen nach (73) auf einen etwaigen Gehalt an Thonerde.

b. Man fällt Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammon, kohlen- 115
saures und oxalsaures Ammon in einem Act, decantirt, filtrirt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, so dass Eisenoxyd und Thonerde unfällbar werden, und schlägt alsdann den Kalk mit Ammon als oxalsauren Kalk nieder. In der Lösung trennt man Eisen und Thonerde nach (72); im ersten Filtrate dagegen Magnesia und Alkalien nach (18). Wenn im letzteren Schwefelsäure ist, so entfernt man diese zuerst durch Chlorbaryum, und trennt alsdann, nachdem man durch Abdampfen mit Oxalsäure, Glühen und Behandeln mit siedendem Wasser die alkalischen Erden von den Alkalien geschieden hat, Baryt von Magnesia (19). (Mitscherlich, Lewinstein*). — Da Thonerde bei Gegenwart von oxalsaurem Ammon erst allmählich beim Erwärmen gefällt wird (Pisani), so muss man vor dem ersten Abfiltriren längere Zeit in der Wärme digeriren, und da in dem Niederschlage immer ein Theil der Magnesia enthalten sein wird, so rathe ich nach der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde die von letzterer abfiltrirte Flüssigkeit wie auch die Thonerde selbst auf einen Magnesiagehalt zu prüfen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 68. 99.

c. Man fällt mit Ammon, digerirt längere Zeit in der Wärme, bis der Ueberschuss des Ammons grossentheils entfernt ist, filtrirt, wäscht sorgfältig aus, glüht, setzt alsdann — ohne den Niederschlag zu pulvern — mindestens die zehnfache Menge wasserfreies kohlensaures Natron zu, bedeckt den Tiegel und erhitzt das Gemenge über der Plattner'schen Spinne mit dem Gasgebläse oder sonst auf geeignete Weise (eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge genügt nicht), bis keine Zersetzung des kohlensauren Natrons mehr bemerkt wird, mindestens $^3/_4$ Stunden lang. Man kocht die geschmolzene Masse, am besten in einer Silberschale, nach Zusatz von etwas Aetzkali, mit Wasser, bis vollständige Extraction erfolgt ist, fügt — wenn die Lösung durch mangansaures Natron grün erscheint — einige Tropfen Alkohol zu und wäscht den Niederschlag durch Decantiren und Filtriren anfangs mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol, um das Manganchlorid leichter zu reduciren, und trennt endlich mit essigsaurem Ammon das Eisenoxyd von den Antheilen von Mangan, Kalk und Magnesia, welche in dem Ammonniederschlage enthalten waren und die man entweder gesondert oder zusammen mit den Hauptmengen bestimmen kann. Die Thonerde bestimmt man in der alkalischen Lösung nach (73). (R. Richter*). 116

5. *Methode, welche auf der Zersetzung der salpetersauren Salze beruht*, nach Deville.

Diese Methode setzt voraus, dass die Basen nur an Salpetersäure gebunden sind. 117

Man verfährt zuerst nach (42). Die während des Erhitzens der Nitrate entweichende salpetrige Säure ist kein Zeichen von der totalen Zersetzung des Eisenoxyd- und Thonerdenitrats, weil diese Dämpfe auch durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd entstehen können. — Man unterbricht das Erhitzen, wenn alle Bildung von Dampf aufhört, und die schwarze Farbe, welche die Substanz annimmt, gleichförmig ist. — Nach dem Behandeln mit salpetersaurem Ammon hat man in Lösung salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia und salpetersaure Alkalien, im Rückstande Thonerde, Eisenoxyd und Manganhyperoxyd. (Dass unter gewissen Umständen sich etwas Mangan löst, wurde bereits (66) erwähnt. Man findet diese Spur bei der Magnesia und trennt sie zuletzt von derselben.)

Deville wendet nun zur weiteren Trennung folgende Methoden an:

a. Den Niederschlag erhitzt man mit mässig starker Salpetersäure, bis das Manganhyperoxyd mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt, während Eisenoxyd und Thonerde sich lösen. Ersteres glüht man und wägt das entstandene Oxyduloxyd, die Lösung verdampft man in einem Platintiegel, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd, Thonerde (und möglichenfalls etwas Manganoxyduloxyd). Man behandelt jetzt eine Probe

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 378.

nach der (85) angegebenen Methode und findet so das Gewicht der Thonerde. War Mangan zugegen, so lässt sich das Eisen nicht aus der Differenz bestimmen. Deville verdampft daher die Lösung der Chlorüre (85) β. mit Schwefelsäure, glüht mässig und zieht aus dem Rückstande, der aus Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Manganoxydul besteht, letzteres durch Wasser aus. (Sollte man zu stark erhitzt haben, so dass möglichenfalls auch schwefelsaures Manganoxydul zersetzt worden ist, so befeuchtet man den Rückstand mit einer Mischung von Oxalsäure und Salpetersäure, setzt etwas Schwefelsäure zu und wiederholt den Versuch.)

b. Aus dem Filtrate fällt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon und scheidet dann die Magnesia von den Alkalien nach §. 153. 4.

Diese Methode ist namentlich bei Abwesenheit von Mangan zu empfehlen.

6. *Methode, welche 4. und 5. combinirt.*

Man fällt mit Ammon (41), decantirt, filtrirt, wäscht aus, nimmt den 118 Niederschlag in halb feuchtem Zustande so weit als möglich vom Filter, löst den Rest in Salpetersäure, bringt diese in die Schale, so dass sich jetzt auch die Hauptmasse des Niederschlags löst, verfährt nach (117) und vermischt dann die von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Flüssigkeit, in welcher noch kleine Mengen Magnesia enthalten sind, mit dem Hauptfiltrate. — Diese Methode lasse ich bei Abwesenheit von Mangan gern anwenden, die Bestimmung der Thonerde aber meist so ausführen, dass das Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde bestimmt und dann das Eisenoxyd durch Titrirung ermittelt wird; vergl. (112).

Anhang zur vierten Gruppe.

Zu §§. 158. 159. 160.

Trennung des Uranoxyds von den anderen Oxyden der Gruppen I. — IV.

Es ist bereits §. 114 erwähnt worden, dass sich Uranoxyd von Al- 119 kalien nicht vollständig durch Ammon trennen lasse, indem der entstehende Niederschlag von Uranoxyd-Ammon leicht auch fixe Alkalien enthält. Man löst daher einen solchen in Salzsäure, verdampft die Lösung im Platintiegel, glüht den Rückstand in Wasserstoffgas gelinde (Seite 215, Fig. 61), zieht dann die Chloralkalimetalle mit Wasser aus und glüht das Uranoxydul im Wasserstoffstrom, um es als solches zu wägen, oder an der Luft, wodurch es in Oxyd-Oxydul übergeht. — Anstatt den Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung wie angegeben zu behandeln, kann man ihn auch mit Salmiak vorsichtig, langsam und nicht zu stark erhitzen (bei raschem, starkem Glühen würde Chloruran entweichen) und den Rückstand mit Wasser behandeln (H. Rose).

Von Baryt lässt sich das Uranoxyd durch Schwefelsäure, von

Strontian und Kalk durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol scheiden. Durch Ammon dagegen gelingt die Trennung sehr unvollständig, indem der Uranniederschlag nicht unbeträchtliche Quantitäten der alkalischen Erden enthält. In solchen Niederschlägen lässt sich jedoch das Uran und die alkalische Erde durch gelindes Glühen mit Salmiak und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ebenfalls scheiden.

Man kann das Uran aus einer Alkalien, alkalische Erden oder 120
beide enthaltenden Lösung auch durch Schwefelammonium fällen. Man beachte dabei, dass die Lösung eine genügende Menge Salmiak und freies Ammon enthalten muss, dass man den Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 bis 48 Stunden) im verschlossenen Kolben abfiltriren kann und dass kohlensaure Alkalien nicht zugegen sein dürfen. Man wähle farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Die Farbe des Niederschlages ist bald schmutzig gelb, bald braun, rothbraun oder schwarz, je nach den Verhältnissen von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium, denn derselbe ist nicht die dem Uranoxyd entsprechende Schwefelverbindung, sondern er enthält Uran, Sauerstoff, Ammonium, Schwefel und Wasser (Patera). Man wasche den Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, trockne ihn, röste ihn längere Zeit, glühe in einer Wasserstoffatmosphäre stark, lasse in raschem Wasserstoffstrom erkalten und wäge das zurückbleibende Uranoxydul (H. Rose). — Ist die Menge der vom Uran zu trennenden Alkalien oder alkalischen Erden gross, so löse man, um vollständige Scheidung zu bewirken, den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederhole die Fällung durch Schwefelammonium.

Die Magnesia kann auch durch Ammon vom Uranoxyd getrennt 121
werden. Man erhitze die Salmiak in genügender Menge enthaltende Lösung zum Sieden, übersättige mit Ammon, setze das Sieden fort, bis der Geruch nach Ammoniak ganz schwach, filtrire die heisse Flüssigkeit, und wasche den Niederschlag, welcher, auf angegebene Art erhalten, keine Magnesia enthält, mit heissem ammonhaltigen Wasser aus (H. Rose).

Von Thonerde trennt man das Uranoxyd am besten, indem man die etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt. Das Uranoxyd geht vollständig in Lösung über, während die Thonerde gänzlich ungelöst bleibt. Nachdem man filtrirt und die Lösung gekocht und eingedampft hat, setzt man Salzsäure zu bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, erhitzt bis alle Kohlensäure entwichen und fällt mit Ammon (§ 114).

Die Trennung des Urans von den Metallen der vierten Gruppe 122
lässt sich einfach auf die Thatsache gründen, dass kohlensaures Ammon zwar die Ausfällung des Urans, nicht aber die der anderen Metalle durch Schwefelammonium hindert. Man versetzt die Lösung mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium, lässt in einem verschlossenen Kolben absitzen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man kohlensaures Ammon und Schwefelammonium zugesetzt hat.

Das Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln und fällt dieses mit Ammon (H. Rose*).

Die Trennung des Uranoxyds vom **Eisenoxyd** lässt sich auch mittelst überschüssigen kohlensauren Ammons bewirken. Die kleine Menge des mit dem Uran in Lösung übergehenden Eisenoxyds fällt man mit etwas Schwefelammonium aus, bevor man das Uranoxyd daraus abscheidet (Pisani**).

Von **Nickeloxydul**, **Kobaltoxydul**, **Manganoxydul**, **Zinkoxyd** und **Magnesia** lässt sich das Uranoxyd auch mit kohlensaurem Baryt scheiden. Die damit im Ueberschuss versetzte, ursprünglich etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit bleibt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen (71).

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 162.

Uebersicht:

Silberoxyd von den Oxyden der Gruppen 1—4: 123. 124.
Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von den Oxyden der Gruppen 1—4: 123. 125.
Bleioxyd von den Oxyden der Gruppen 1—4: 123. 126.
„ „ Manganoxydul: 136.
Wismuthoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4 : 123. 134.
„ „ Manganoxydul: 136.
Kupferoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4 : 123. 127. 128.
„ „ Zinkoxyd: 130.
„ „ Manganoxydul: 136.
„ „ Eisenoxyd: 132.
„ „ Nickeloxydul: 133.
Cadmiumoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4 : 123.
„ „ Zinkoxyd: 135.
„ „ Manganoxydul: 136.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Grundlage: *Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die Metalle der fünften Gruppe, nicht aber die der vier ersten Gruppen.*

Die Punkte, auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende: 123

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 412. — **) Compt. rend. 52. 106.

α. Bei der Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Oxyden der Gruppe 1, 2 und 3 genügt es, wenn die Lösung, aus der man durch Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, überhaupt saure Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe abhängt. Sollen aber Oxyde der Eisengruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten; andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Aber auch wenn man der betreffenden Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, gelingt es doch nicht immer, der Mitfällung des Zinkes ganz vorzubeugen. Rivot und Bouquet*) haben daher eine genaue Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff für unausführbar erklärt, und das Nämliche hat Calvert**) aus seinen Versuchen gefolgert. Spirgatis***) dagegen kam, wie früher schon H. Rose, zu dem Resultate, dass die Trennung bei Anwesenheit einer hinlänglichen Menge freier Säure allerdings vollständig gelinge.

Bei diesem Streite der Meinungen hielt ich es bei Bearbeitung der vorigen Auflage für geboten, den Gegenstand einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen, und Hr. Grundmann führte damals in meinem Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen aus†).

Die folgenden Vorschriften gründen sich auf die von uns erhaltenen Resultate:

Man setze der Lösung, in welcher Kupfer und Zink enthalten ist, viel Salzsäure zu, z. B. auf 0,2 Grm. Kupferoxyd, welche in 25 CC. Lösung enthalten sind, 10 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, leite Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtrire, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wasche mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trockne, röste, löse wieder in Königswasser, verdampfe fast zur Trockne, setze Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fälle nochmals mit Schwefelwasserstoff. Jetzt ist der Niederschlag zinkfrei und wird nach §. 119. 3 (Seite 279) weiter behandelt.

Ist Cadmium zugegen, so bleibt bei Zusatz einer so starken Salzsäuremenge, wie sie eben vorgeschrieben, leicht etwas Cadmium in Lösung. Man setze daher nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases noch so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu, bis keine Ausscheidung von Schwefelcadmium mehr erfolgt und verfahre wie bei der Kupfertrennung. Es ist also auch bei der Scheidung des Cadmiums vom Zink eine zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff nothwendig, wenn die Zinkmenge irgend bedeutend ist; aber die Resultate sind dann auch ganz befriedigend.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364.
**) Journ. f. prakt. Chem. 71. 155.
***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 351.
†) Journ f. prakt. Chem. 73. 241.

γ. Aehnlich dem Cadmium verhalten sich auch die anderen Metalle der fünften Gruppe, d. h. sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn zu viel freie Säure in concentrirter Lösung vorhanden ist. Die geringste Menge Säure, um gelöst zu bleiben, braucht Blei, dann folgen etwa der Reihe nach: Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Silber*). Man hat daher, wenn nöthig, so zu verfahren, wie in β. am Schlusse angegeben worden.

δ. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe zum Ansäuern vor; ist dies dagegen der Fall, so muss man Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Im letzten Falle ist ziemlich starke Verdünnung der Flüssigkeit immer geboten.

Eliot und Storer**) kamen ganz zu demselben Resultate wie wir und zeigten, dass die Ursache von Calvert's ungünstigen Ergebnissen die zu grosse Verdünnung der von ihm angewandten Lösungen war. — Denn um die Fällung des Zinks zu verhüten, kommt es nicht allein auf das Verhältniss zwischen Zink und freier Säure, sondern — wie aus der oben gegebenen Vorschrift zur Genüge hervorgeht — auch wesentlich auf den Verdünnungsgrad an. Theile ich auch mit den genannten Chemikern die Meinung, dass man einen Zustand herstellen kann, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig ist, so scheint es mir doch für den praktischen Gebrauch empfehlenswerther, die sicher zum Ziele führende doppelte Fällung anzuwenden.

ε. Bei der so häufig vorkommenden Trennung des Kupfers von Nickel (und Kobalt) ist nach meinen vielfachen Erfahrungen eine doppelte Fällung nicht nöthig. — Enthält die mit Schwefelwasserstoffgas zu behandelnde Lösung genug freie Salzsäure und nicht allzuviel Wasser, so fällt das Schwefelkupfer vollständig frei von Schwefelnickel nieder, während andererseits, sofern die Menge der freien Säure nicht allzugross gewesen, das Filtrat ganz frei von Kupfer ist.

B. Speciellere Methoden.

Einzelne Oxyde der fünften Gruppe von einzelnen oder allen Oxyden der vier ersten Gruppen.

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen 124
am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt werde und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab.

*) M. Martin, Journ. f. prakt. Chemie. 67. 371.

**) On the Impurities of Commercial Zink etc. Memoirs of the American Akademy of Arts and Sciences, New Series Vol. VIII.

Das gefällte Chlorsilber wird unter diesen Umständen am besten auf einem Filter gesammelt (§. 115. 1. a. β.), weil man eine zu grosse Menge Flüssigkeit bekommt, wenn man es durch Decantation auswäscht.

2. Das Quecksilber kann von den Metallen der vier ersten Gruppen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist bei manchen Metallen anwendbar, wenn eine Legirung, bei anderen wenn die Oxyde, die Chlor- oder Schwefelverbindungen vorliegen. Soll das Quecksilber nur aus dem Verlust bestimmt werden, so nimmt man die Operation in einem Tiegel, im anderen Falle aber in einer Kugelröhre oder einem weiteren Glasrohre unter Einschiebung eines Porzellanschiffchens vor. 125

Auch die Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorige Säure nach §. 118. 2 (Seite 269) eignet sich sehr gut, um es von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. — Ist es als Oxydul zugegen, so kann man es endlich einfach dadurch abscheiden und bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure fällt (§. 117. 1).

3. Bleioxyd lässt sich von denjenigen Basen, welche mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden, auch recht gut durch diese Säure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die in §. 116. 3. gegebenen Regeln befolgt. 126

Hat man Blei neben Baryt in Gestalt schwefelsaurer Salze, so digerirt man den Niederschlag mit einer Auflösung des gewöhnlichen anderthalbfach-kohlensauren Ammons, ohne Anwendung von Wärme. Hierdurch wird das Bleisalz, nicht aber das Barytsalz zersetzt. Man wäscht erst mit kohlensaurer Ammonlösung, dann mit Wasser aus und trennt endlich das kohlensaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure (H. Rose *). — Derselbe Zweck lässt sich übrigens auch erreichen, indem man die ausgewaschenen, in Wasser suspendirten unlöslichen Salze mit einer concentrirten klaren Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bei 15 bis 20 °C. (nicht bei höherer Temperatur) digerirt. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, das schwefelsaure Bleioxyd löst sich. Man bestimmt das Blei im Filtrate (nach §. 116. 2.) als Schwefelblei (J. Löwe **). Die von Rivot, Beudant und Daguin ***) empfohlene Methode, das Blei durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsaurem Natron versetzte und erhitzte Lösung abzuscheiden, muss nach H. Rose †) mit grosser Vorsicht angewandt werden, da sich mit dem Bleihyperoxyd sehr leicht Antheile anderer Metalle, auch solcher, welche durch Chlor nicht in höhere Oxyde verwandelt werden, wie Zinkoxyd, niederschlagen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166.

**) Journ. f. prakt. Chem. 77. 75.

***) Journ. f. prakt. Chem. 61. 136.

†) Pogg. Annal. 110. 417.

4. Kupferoxyd von allen Metalloxyden der Gruppen I bis IV.

a. Man fällt das Kupfer aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lö- 127
sung nach §. 119. 1. c. mit unterschwefligsaurem Natron*) als Kupfersulfür und bestimmt es als solches nach §. 119. 3. Im Filtrat und Waschwasser sind die anderen Basen enhalten. Man verdampft unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate die übrigen Oxyde**). Resultate gut.

Es wurde §. 119. 1. c. gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig, nur braucht man bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salpetersäure viel mehr Fällungsmittel; im ersteren Falle, weil das entstehende Kupferchlorür nur durch einen grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zerlegt wird, im letzteren, weil das Fällungsmittel erst dann auf das Kupfersalz wirkt, wenn die Salpetersäure zersetzt ist.

b. Man fällt das Kupfer als Rhodanür nach §. 119. 3. b., die an- 128
deren Metalle bleiben in Lösung (Rivot). Wären Alkalien anwesend und wollte man sie im Filtrat bestimmen, so müsste man statt des zur Fällung gewöhnlich verwandten Rhodankaliums Rhodanammonium anwenden. Diese Trennungsmethode eignet sich namentlich sehr gut, um Kupfer von Zink zu scheiden. Aus dem Filtrate kann das Zink ohne Weiteres durch kohlensaures Natron gefällt werden. — Auch zur Trennung des Kupfers vom Eisen eignet sich die Methode (H. Rose***); es ist hierbei nicht erforderlich, dass das Eisenoxyd durch die zugesetzte schweflige Säure vollständig reducirt worden ist; die Trennung gelingt auch dann, wenn sich die Lösung beim Zusatz des Rhodankaliums blutroth färbt.

c. Die wiederholt, namentlich auch von Flajolot†) vorgeschla- 129
gene Methode, das Kupfer nach Entfernung des grössten Theiles anwesender freier Säure und nach Zusatz von schwefliger Säure durch eine Auflösung von Jod in wässeriger schwefliger Säure zu fällen, gibt nach H. Rose††) ungenaue Resultate, weil eine nicht ganz unbedeutende

*) Das käufliche Salz ist öfters nicht rein genug; man muss dann der Lösung desselben etwas kohlensaures Natron zusetzen und filtriren.

**) Der erste Vorschlag zur Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zum Fällen vieler Metalle als Schwefelmetalle ist schon 1842 von C. Himly gemacht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 150). Die Sache blieb lange übersehen. Später haben Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 237.) und Slater (Chem. Gaz. 1855. 369) die Sache wieder aufgegriffen. Flajolot aber hat die ersten quantitativen Versuche ausgeführt (Annal. des min. 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105). Die von ihm erhaltenen Resultate sind vollkommen befriedigend.

***) Pogg. Annal. 110. 424.

†) Annal. des mines 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

††) Pogg. Annal. 110. 425.

Menge Kupfer in Lösung bleibt. Jedenfalls ist diese Trennungsmethode entbehrlich.

5. Kupferoxyd von Zinkoxyd.

a. Bobierre*) wandte bei der Analyse vieler Kupferzinklegirungen 130
die folgende Methode mit gutem Erfolge an. Man erhitzt die Legirung in einem kleinen, in einer Porzellanröhre stehenden Porzellanschiffchen höchstens $^3/_4$ Stunden lang zum Rothglühen, während man einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Das Zink verdampft, das Kupfer bleibt zurück. Blei verflüchtigt sich ebenfalls nicht.

b. Die von Rivot und Bouquet empfohlene Methode, aus der am- 131
moniakalischen Lösung das Kupfer durch festes Kalihydrat auszufällen, gibt unbefriedigende Resultate, indem mit dem Kupferoxyd stets Zinkoxyd niederfällt.

6. Kupferoxyd von Eisenoxyd. Eine der ältesten Methoden 132
zur Trennung beider Oxyde besteht darin, dass man die Lösung derselben mit Ammon fällt und das Eisenoxyd von der ammoniakalischen Kupferoxydlösung abfiltrirt. Will man aber auf diese Weise genaue Resultate erreichen, so muss man die Fällung je nach der Kupfermenge zwei auch drei Mal, überhaupt so lange wiederholen, bis das Filtrat nicht oder kaum mehr blau gefärbt erscheint, sonst bleibt das Eisenoxyd kupferhaltig.

7. Kupferoxyd von Nickeloxydul. Man verdampft die sal- 133
petersaure Lösung, wenn eine solche vorliegt, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, löst die Chloride in Wasser, fügt etwa das doppelte Gewicht der anwesenden Metalle reinen Weinstein zu, erwärmt ein wenig, um die Auflösung zu begünstigen und fügt eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol nach und nach zu, bis der erst gebildete, aus den Oxydhydraten bestehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von reinem Traubenzucker zu und kocht eine oder zwei Minuten lang. Das Kupfer schlägt sich als Oxydul nieder. Nachdem man sich durch Zusatz eines Tropfens Zuckerlösung zu der geklärten Flüssigkeit überzeugt hat, dass die Ausfällung vollständig ist, filtrirt man ab und bestimmt das Kupfer entweder durch Glühen, Behandeln mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen als Oxyd oder als Sulfür (§. 119. 3. c.). Die das Nickel enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand, entfernt das kohlensaure Kali durch Auswaschen, glüht noch einmal, löst in Königswasser und fällt das Nickel durch Kalilauge nach §. 110. a. (Dewilde**).

8. Wismuth von den Metallen der vier ersten Gruppen, 134
mit Ausnahme des Eisenoxyds. Man fällt das Wismuth nach

*) Compt. rend. 36. 224; Journ. f. prakt. Chem. 58. 380.
**) Chem. News 1863. VII, 49; Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 72.

§. 120. 4 (Seite 287) als basisches Chlorwismuth und bestimmt es als Metall; alle übrigen Basen bleiben vollständig in Lösung. Resultate sehr befriedigend (H. Rose*).

9. Cadmiumoxyd von Zinkoxyd. Man bringt beide in mög- 135
lichst neutrale salzsaure oder salpetersaure Lösung, fügt eine hinreichende Menge Weinsteinsäure zu, dann Kali- oder Natronlauge, bis die Reaction der klaren Lösung deutlich alkalisch ist. Man verdünnt jetzt mit einer nicht zu geringen Menge Wasser und kocht 1½ bis 2 Stunden lang. Hierbei fällt alles Cadmium als alkalifreies Oxydhydrat nieder (nach §. 121 zu bestimmen), während das Zink vollständig gelöst bleibt (nach §. 108. 1. b. zu bestimmen), Aubel und Ramdohr**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend.

10. Manganoxydul von Blei-, Wismuth-, Cadmium- und 136
Kupferoxyd. Hat man eine Lösung, welche Manganoxydul und eine der anderen Basen enthält, so fällt man die heisse Lösung mit kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht andauernd, wägt und bestimmt in einer Probe des Rückstandes das Mangan volumetrisch (67). Ist Blei-, Wismuth-, Cadmium- oder Kupferoxyd in genügender Menge vorhanden, so hat der Rückstand die Formel:

$$Mn_2O_3 + xMO,$$

Krieger***). Man versäume nie — durch Zusatz von etwas Schwefelammonium zum Filtrate — zu prüfen, ob durch kohlensaures Natron die Oxyde vollständig niedergeschlagen worden sind; denn namentlich Kupferoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht leicht ganz ausgefällt.

II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 163.

Uebersicht:

Silberoxyd von	Kupferoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
„ „	Cadmiumoxyd:	137. 142. 144.
„ „	Wismuthoxyd:	137. 141. 144. 155.
„ „	Quecksilberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Bleioxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
Quecksilberoxyd von	Silberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Quecksilberoxydul:	138.
„ „	Bleioxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
„ „	Wismuthoxyd:	141. 144. 152.
„ „	Kupferoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
„ „	Cadmiumoxyd:	139. 152.

*) Pogg. Annal. 110. 429.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 264.

Quecksilberoxydul von	Quecksilberoxyd:	18.
" "	Kupferoxyd:	138. 139. 154.
" "	Cadmiumoxyd:	138. 139.
" "	Bleioxyd:	138. 139. 140. 141. 154.
	vergleiche ausserdem Quecksilberoxyd von den anderen Metallen.	
Bleioxyd von	Silberoxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
" "	Quecksilberoxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
" "	Kupferoxyd:	140. 141. 144. 146.
" "	Wismuthoxyd:	140. 146. 155. 156.
" "	Cadmiumoxyd:	140. 141. 144.
Wismuthoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 141. 144. 155.
" "	Bleioxyd:	140. 146. 155. 156.
" "	Kupferoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
" "	Cadmiumoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
" "	Quecksilberoxyd:	141. 144. 152.
Kupferoxyd von	Silberoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
" "	Bleioxyd:	140. 141. 144. 146.
" "	Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
" "	Quecksilberoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
" "	Cadmiumoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
Cadmiumoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 142. 144.
" "	Bleioxyd:	140. 141. 144.
" "	Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
" "	Kupferoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
" "	Quecksilberoxyd:	139. 152.

1. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit einzelner Chlormetalle in Wasser oder Weingeist beruhen.*

a. Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd. 137

α. Um Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd zu trennen, fügt man zu der überschüssige Säure enthaltenden salpetersauren Lösung Salzsäure so lange noch ein Niederschlag entsteht, und trennt das Chlorsilber von der die übrigen Oxyde enthaltenden Lösung nach §. 115. 1. a.

β. Will man Quecksilberoxyd von Silberoxyd durch Salzsäure trennen, so müssen ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd Chlorsilber löst (Wackenroder, v. Liebig*). Obgleich diese Lösung durch Zusatz von soviel Salzsäure, als zur Ueberführung von Quecksilberchlorid erforderlich ist, oder auch durch Zusatz von essigsaurem Natron, das Chlorsilber grösstentheils ausscheidet, so kann man sich doch nie fest darauf verlassen, dass alles Silber gefällt ist. — Man versetze aus diesem Grunde die salpetersaure Lösung, die kein Quecksilberoxydul enthalten darf, in hinlänglich verdünntem Zustande und angesäuert mit Salpetersäure, so lange mit Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Ab-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 128.

sitzen filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Niederschlag, um ihn von etwa mitgefälltem basischen Quecksilbersalze sicher zu befreien, mit etwas Salpetersäure, fügt Wasser, dann einige Tropfen Salzsäure zu und filtrirt das Chlorsilber ab. Im Filtrate bestimmt man das Quecksilber als Schwefelquecksilber (§. 118. 3.) und prüft dieses schliesslich auf einen Gehalt an Silber, indem man es im Wasserstoffstrome glüht, wobei etwa beigemengtes Silber als Metall zurückbleibt.

γ. Bei der Scheidung des Silbers von Blei setzt man essigsaures Natron zu, ehe man fällt. Die Flüssigkeit sei heiss, die Salzsäure ziemlich verdünnt. Man setze von letzterer nicht mehr zu, als gerade nöthig. Auf diese Weise lässt sich die Scheidung leicht bewirken, denn Chlorblei löst sich in essigsaurem Natron (Anthon). Aus dem Filtrate ist das Blei durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

δ. Zur Bestimmung des Silbers in Legirungen bedient man sich in den Münzstätten meistens der volumetrischen Silberbestimmung (§. 115. 5.). Bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd setzt man, unmittelbar vor dem Zufügen der Kochsalzlösung, essigsaures Natron zu.

b. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, 138
Cadmiumoxyd, Bleioxyd. — Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Im Filtrate finden sich die übrigen Oxyde. — Soll sich die Trennung auf einen festen Körper erstrecken, der in Wasser unlöslich ist, so behandelt man denselben entweder geradezu in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder man löst ihn in ganz verdünnter Salpetersäure auf und fällt erst nach starkem Verdünnen mit Wasser. — Stets ist darauf zu achten, dass durch die Art der Auflösung Quecksilberoxydul nicht in Oxyd übergeführt werde. — Ist Blei zugegen, so muss das Auswaschen des Quecksilberchlorürs mit Wasser von 60 bis 70° C. mit besonderer Sorgfalt geschehen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefällt oder gefärbt wird. Zur Sicherheit prüfe man zuletzt, ob das gewogene Chlorür beim vorsichtigen Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrome kein Schwefelblei hinterlässt.

c. Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von Kupferoxyd, 139
Cadmiumoxyd, weniger gut von Bleioxyd. Ist Quecksilber als Oxyd oder als Oxyd und Oxydul zugegen, so fällt man dasselbe nach §. 118. 2. a. mittelst Salzsäure und phosphoriger Säure als Chlorür. Der Niederschlag ist, namentlich bei Anwesenheit von Wismuth, erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser auszuwaschen, bis das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt oder gefärbt wird (H. Rose*). Ist Blei zugegen, so ist das (138) Gesagte zu beachten.

d. Die Methode, Bleioxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Wismuthoxyd dadurch zu scheiden, dass man die salpetersaure Lösung

*) Pogg. Annal. 110. 534.

stark concentrirt, Salzsäure und Alkohol zufügt und das Chlorblei mit Alkohol auswäscht, ist nicht zu empfehlen. Sie steht an Genauigkeit der in (140) anzugebenden nach.

2. *Methoden, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds gründen.*

Bleioxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. 140
Man versetzt die salpetersaure Lösung mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu (worin sich, wenn genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd und Wismuthoxyd klar lösen) und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd von der die anderen Oxyde enthaltenden Lösung ab. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet und wägt (§. 116. 3.). Aus dem Filtrate schlägt man die anderen Oxyde durch Schwefelwasserstoff nieder. Sollte Silberoxyd in einiger Menge zugegen sein, so ist diese Methode — wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds — nicht zu empfehlen. — Man kann alsdann, wie dies Eliot und Storer*) gethan, aus der mit salpetersaurem Ammon versetzten warmen Lösung den grössten Theil des Silbers durch Salmiak fällen, das Filtrat eindampfen, die Ammonsalze durch Glühen entfernen und im Rückstande die kleine Menge des in die Lösung übergegangenen Silbers von dem Blei nach Angabe mit Schwefelsäure trennen. — Zur Scheidung des Bleies von Wismuth auf der genannten Grundlage ist nach H. Rose**) folgende Art zu operiren die beste. Sind beide Oxyde in einer verdünnten salpetersauren Lösung, wie dies in der Regel der Fall, so verdampft man bis zu einem geringen Volumen und fügt soviel Salzsäure zu, dass alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird; das Bleioxyd scheidet sich zum Theil als Chlorblei ab. Trübt sich eine Probe der klar abgegossenen Lösung schon bei Zusatz eines Tropfens Wasser, so muss man noch etwas Salzsäure zusetzen, bis erst beim Zusatze mehrerer Tropfen Wasser bleibende Trübung eintritt. Die getrübten Flüssigkeiten werden zum Ganzen zurückgegeben und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren einige Zeit stehen, fügt Weingeist von 0,8 specif. Gewicht hinzu, rührt gut um, lässt längere Zeit absitzen, filtrirt, wäscht das schwefelsaure Bleioxyd erst mit Alkohol aus, dem man eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt hat, dann mit reinem Alkohol. Man bestimmt es nach §. 116. 3. Das Filtrat versetzt man ohne Weiteres mit einer grossen Menge Wasser und verfährt mit dem gefällten basischen Chlorwismuth nach §. 120. 4. (Seite 287).

*) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1860. Sept. 11. p. 52; Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 389.

**) Pogg. Annal. 110. 432.

3. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen zu Cyankalium gründen* (nach Fresenius und Haidlen*).

a. Bleioxyd und Wismuthoxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, fügt (von Schwefelkalium freie) Cyankaliumlösung zu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt, wäscht aus. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, in Lösung hat man die anderen Metalle als mit Cyankalium verbundene Cyanmetalle. Die weitere Trennung derselben ergibt sich aus dem Folgenden. 141

b. Silberoxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Cadmiumoxyd. — Man setzt zur Lösung, welche, wenn sie viele freie Säure enthält, zuvor mit Natron beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man die Cyanverbindungen der vorhandenen Metalle, vereinigt mit Cyankalium zu löslichen Doppelsalzen. Man fügt jetzt verdünnte Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden die Doppelverbindungen zerlegt, unlösliches Cyansilber schlägt sich bleibend nieder, während Cyanquecksilber gelöst bleibt, und Cyankupfer und Cyancadmium sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen. Das Cyansilber ist nach §. 115. 3. zu behandeln, oder kann durch Rothglühen im Porzellantiegel bis zu constant bleibendem Gewichte in metallisches Silber übergeführt werden. Enthält das Filtrat nur Quecksilber und Cadmium, so fällt man dasselbe geradezu mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Schwefelmetalle vollständig niederfallen; enthält es dagegen Kupfer, so dampft man das Filtrat erst mit Schwefelsäure ein, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 3. oder 1.). 142

c. Kupferoxyd von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Cadmiumoxyd. — Man versetzt die Lösung, wie in b., mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas mehr Cyankalium, dann Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierdurch scheiden sich Schwefelsilber, Schwefelcadmium und Quecksilbersulfid vollständig ab, während das Kupfer — als in Cyankalium gelöstes Schwefelkupfer — in Auflösung bleibt. Man lässt absitzen, decantirt mehrmals, übergiesst den Niederschlag der Sicherheit wegen nochmals mit etwas Cyankaliumlösung, erwärmt gelinde, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle aus. — Um im Filtrate das Kupfer zu bestimmen, verdampft man dasselbe unter Zusatz 143

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

von Salpetersäure und Schwefelsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und fällt sodann mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 1.) oder man bestimmt es als Sulfür (§. 119. 3.).

d. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander. — Man 144
versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und filtrirt das gefällte, nach §. 115. 3. zu bestimmende Cyansilber ab. — Zu dem Filtrate setzt man wiederum kohlensaures Natron bis zur Neutralität, dann Cyankalium und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in c. angegeben, jene trennt man nach (139) oder (152).

4. *Methoden, welche auf der Bildung und Abscheidung unlöslicher basischer Salze beruhen.*

Wismuthoxyd von Kupferoxyd und Cadmiumoxyd (sowie 145
von den Oxyden der vier ersten Gruppen, ausgenommen Eisenoxyd). Man fällt das Wismuth als basisches Chlorwismuth nach §. 120. 4. (Seite 287) und schlägt im Filtrate Kupfer- und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff nieder. Resultate durchaus befriedigend (H. Rose *).

Wismuthoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man schei- 146
det das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab und fällt im Filtrate Blei und Cadmium durch Schwefelwasserstoff. Resultate ganz befriedigend (J. Löwe **).

Wismuthoxyd und Kupferoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab, erhitzt alsdann die Schale auf dem Wasserbade bis das neutrale salpetersaure Kupferoxyd vollständig in blaugrünes basisches Salz übergegangen ist und bei Zusatz von Wasser keine blaue Lösung mehr entsteht. Man lässt erkalten, behandelt mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammon (1 : 500), filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und trennt in der Lösung Blei von Cadmium, im Rückstande Kupfer von Wismuth. Resultate sehr befriedigend (J. Löwe **).

*) Pogg. Annal. 110. 430.
**) Journ. f. prakt. Chem. 74. 345.

5. *Methoden, welche auf der Löslichkeit einzelner Oxyde in Ammon oder kohlensaurem Ammon beruhen.*

a. Kupferoxyd von Wismuthoxyd. 147

α. Man versetzt die (salpetersaure) Lösung mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss. Es scheidet sich das Wismuth als kohlensaures Oxyd aus, während das kohlensaure Kupferoxyd vom Ueberschuss des kohlensauren Ammons wieder gelöst wird. Da jedoch der erst entstehende Niederschlag meist noch etwas Kupfer enthält, so ist es erforderlich, denselben nach dem Auswaschen nochmals in Salpetersäure zu lösen und wieder mit kohlensaurem Ammon zu fällen. Diese Operation ist nöthigenfalls auch noch ein drittes Mal zu wiederholen. Beim Auswaschen kann man etwas kohlensaure Ammonlösung zusetzen. Im Filtrate wird, nachdem man durch Erwärmen das kohlensaure Ammon hat abdunsten lassen und nach vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure, das Kupfer als Kupfersulfür bestimmt (§. 119. 3.). Man erhält so ein ganz kupferfreies Wismuthoxyd, aber in die Kupferlösung geht etwas Wismuthoxyd über, daher die Scheidung so genaue Resultate nicht gibt als die (145) angegebene (H. Rose *).

β. Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmählich in verdünntes Ammon. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wismuthniederschlag wird mit verdünntem Ammon gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 120 bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer. Auch bei dieser Methode ist doppelte Fällung, wie in α., zu empfehlen.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man fügt kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu. Kohlensaures Cadmiumoxyd scheidet sich aus, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Setzt man die Auflösung der Luft aus, so scheidet sich das noch gelöste Cadmiumoxyd aus, während das Kupferoxyd noch immer gelöst bleibt (Stromeyer). Letztere Lösung ist nach (147) zu behandeln. Scheidung bequemer, aber minder genau als nach (143) oder (153). 148

c. Chlorblei und Chlorsilber lassen sich auch durch Ammonflüssigkeit trennen, welche dieses löst, jenes als basisches Chlorblei zurücklässt. Man beachte, dass das Chlorsilber frisch und bei Lichtabschluss gefällt sein muss. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Chlorsilber durch Salpetersäure. Es ist nothwendig, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, ob nicht wägbare Chlorsilbermengen durch Vermittelung der Ammonsalze in Lösung geblieben sind. 149

*) Pogg. Annal. 110. 430.

6. *Methode, welche auf der Fällung des Kupfers als Rhodanür beruht.*

Kupferoxyd von Cadmiumoxyd (und, vergl. (128), den Oxyden der Gruppen 1 bis 4). Man fällt das Kupfer nach §. 119. 3. b. als Rhodanür (Rivot) und aus dem Filtrate des Cadmium als Schwefelcadmium. Resultate gut (H. Rose). 150

7. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der chromsauren Salze gründet.*

Wismuth von Cadmium. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 2. Das Filtrat enthält alles Cadmium. Man concentrirt es durch Abdampfen und fällt dann das Cadmium durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron nach §. 121. 1. a. (J. Löwe*), W. Pearson**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend. 151

8. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren gründet.*

a. Quecksilberoxyd von Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, weniger gut von Blei. Man behandelt den aufs Beste ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle mit völlig reiner, mässig verdünnter Salpetersäure in Siedhitze. Das Schwefelquecksilber bleibt ungelöst, die anderen lösen sich. Bedingung des Gelingens ist Abwesenheit allen Chlors. G. v. Rath***) bediente sich dieser in der qualitativen Analyse bekanntlich allgemein angewandten Methode mit Erfolg zur Trennung des Quecksilbers von Wismuth. 152

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man kocht die ausgewaschenen gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure und 5 Thle. Wasser) und filtrirt nach einiger Zeit das ungelöst gebliebene und nach §. 119. 3. zu bestimmende Schwefelkupfer von der alles Cadmium enthaltenden Lösung ab (A. W. Hofmann†). 153

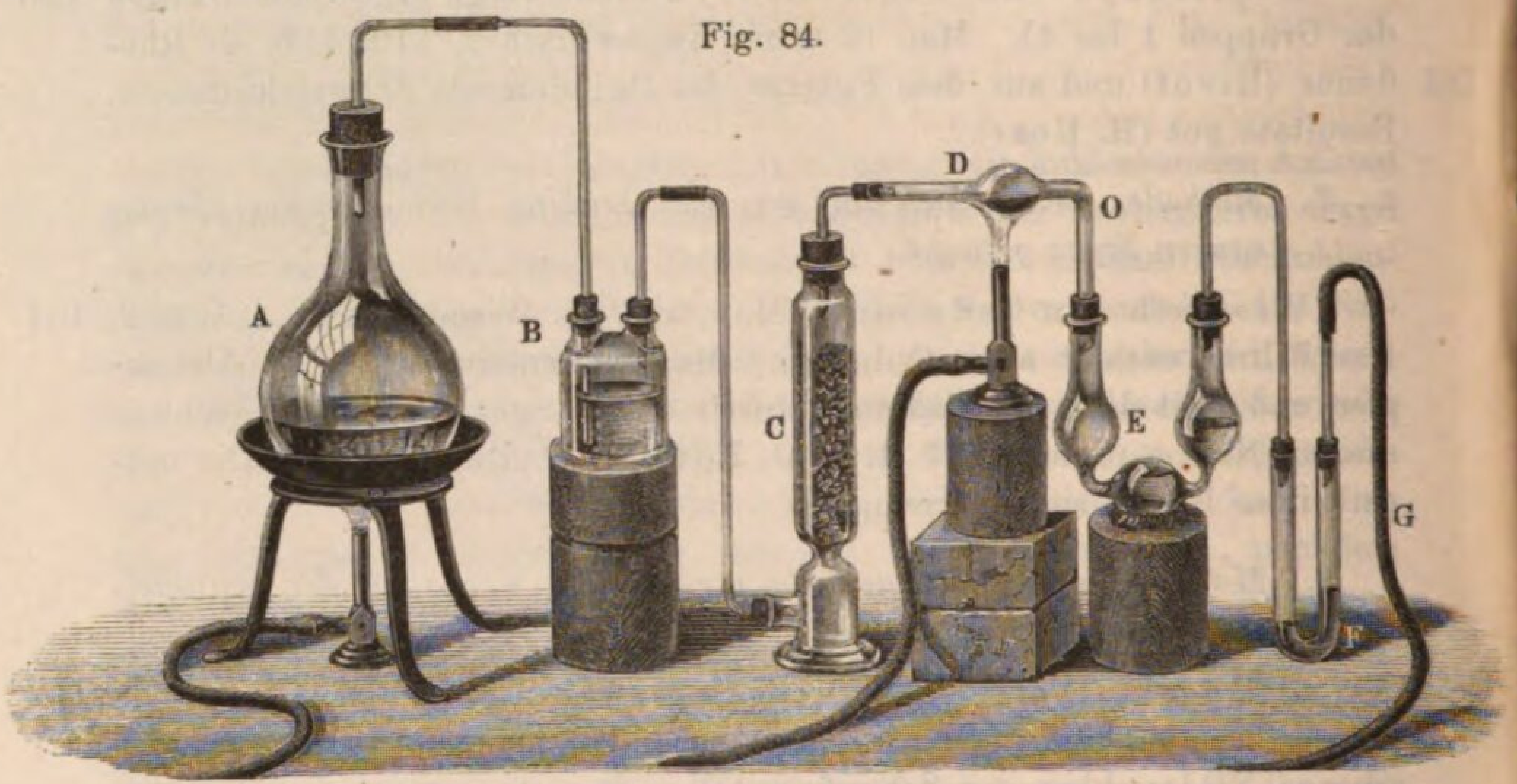
9. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit einzelner Metalle, Oxyde, Chloride oder Schwefelmetalle in der Hitze gründen.*

a. Quecksilber von Silber, Blei, Kupfer (überhaupt von den Metallen, deren Chloride nicht flüchtig sind). — Man fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100° C., wägt und mischt gleichmässig. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel *D*, Fig. 84 (a. f. S.), leitet einen langsamen Strom Chlorgas hindurch und erwärmt dieselbe anfangs gelinde, allmählich bis zum schwachen Glühen. *G* verbindet man während der Operation mit einem feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefel- 154

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 469.
**) Philos. Magaz. XI, 204; Journ. f. prakt. Chem. 68, 255.
***) Pogg. Annal. 96. 322.
†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 286.

säureballon. — Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in den Röhren *E* und *F* befindlichen Wasser umsetzt (S. 415); alsdann ver-

Fig. 84.



flüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. Man erhält es theils in der Vorlage *E*, theils in dem hinteren Theile der Röhre *O*. Man schneidet denselben ab und spült den darin enthaltenen Sublimat mit Wasser in die Vorlage *E*, mit deren Inhalt man auch das in *F* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 118. Besteht der Rückstand nur aus Chlorsilber oder nur aus Chlorblei, so lässt sich derselbe geradezu wägen; enthält er dagegen mehrere Metalle, so reducirt man die Chlorverbindungen durch Glühen im Wasserstoffstrom und löst sie zum Behufe weiterer Trennung in Salpetersäure. — Man achte darauf, dass bei Anwesenheit von Blei die Schwefelmetalle im Chlorstrom und die Chlormetalle im Wasserstoffstrom nur gelinde erhitzt werden dürfen, indem sich im anderen Falle leicht etwas Chlorblei verflüchtigt.

Will man das Quecksilber nicht durch directe Wägung, sondern aus der Differenz bestimmen, so kann man den Apparat sehr vereinfachen. Man muss aber alsdann zunächst beim Trocknen der Schwefelmetalle bei 100° C. grosse Sorgfalt anwenden, weil z. B. Schwefelblei beim Trocknen anfangs durch Verlust an Feuchtigkeit abnimmt, dann durch Sauerstoffaufnahme allmählich wieder schwerer wird. Die Methode ist deshalb nur dann räthlich, wenn neben viel Quecksilber nur eine geringe Menge eines anderen Metalles enthalten ist. Man wägt den getrockneten Niederschlag alle halbe Stunde und betrachtet das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige. Man glüht alsdann einen aliquoten Theil des Niederschlags im Wasserstoffstrom im Tiegel mit durchbohrtem Deckel, oder in einer Röhre

mit eingeschobenem Porzellanschiffchen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn neben dem Quecksilber nur ein anderes Metall zugegen ist. Man berechnet aus dem Rückstande im Tiegel oder Schiffchen, wieviel der ganze bei 100° C. getrocknete Niederschlag geliefert haben würde, berechnet dann seine Substanz auf Schwefelmetall, wie es in dem getrockneten Niederschlag enthalten war, und findet aus der Differenz das Schwefelquecksilber. — Beim Glühen in Wasserstoff liefert Schwefelsilber metallisches Silber, Kupfersulfid Kupfersulfür, Schwefelblei bleibt unverändert. — Resultate gut.

In Legirungen oder Oxydgemengen kann man das Quecksilber häufig ganz einfach aus dem Glühverlust bestimmen.

b. Wismuthoxyd von Silber-, Blei- und Kupferoxyd. — 155
Die Trennung geschieht genau nach derselben Art wie die des Quecksilbers von den genannten Metallen (154). — Die Methode ist namentlich dann bequem, wenn man die Metalle in einer Legirung zu trennen hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Chlorblei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). In die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) gibt man salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt darin das Wismuth nach §. 120.

10. *Ausfällung eines Metalles durch ein anderes im metallischen Zustande.*

Bleioxyd von Wismuthoxyd. — Man fällt die Lösung mit koh- 156
lensaurem Ammon, löst die ausgewaschenen kohlensauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 120. Im Filtrate bestimmt man das Blei nach §. 116. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabs findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren).

11. *Abscheidung des Silbers durch Cupellation.*

Um das Silber in Legirungen mit Kupfer, Blei etc. zu bestimmen, 157
bediente man sich früher allgemein der Methode, welche man Cupelliren (Abtreiben auf der Capelle) nennt. Man schmelzt die Legirung mit so viel reinem Blei zusammen, dass auf 1 Thl. Silber 16 bis 20 Thle. Blei kommen, und erhitzt sie dann in einem kleinen Behälter (Capelle), welcher aus Knochenasche gepresst ist, in einer Muffel. Blei und Kupfer oxydiren sich, die Oxyde ziehen sich in die Poren der Capelle, das Silber aber bleibt unoxydirt und rein zurück. Ein Theil vom Gewicht der Capellenmasse saugt etwa das Oxyd von 2 Theilen Blei ein, wonach man die Grösse der Probe zu berechnen hat. — Ich habe diese Methode, welche

in Laboratorien nur selten angewandt wird, deshalb hier aufgenommen, weil sie eine der sichersten ist, um sehr kleine Mengen von Silber in Legirungen zu bestimmen (vergl. Malaguti und Durocher, Compt. rend. 29. 689. — Dingler 115. 276). In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens verweise ich auf den speciellen Theil „Bestimmung des Silbers im Bleiglanz".

12. *Maassanalytische Bestimmung des Silbers neben Blei und Kupfer, welche sich auf das Verhalten des salpetersauren Silberoxyds zu Jodstärkelösung gründet.*

Siehe §. 115. II. (Seite 256 u. 257). 158

13. *Methoden, welche sich auf das Verhalten einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu einer ammoniakalischen Silberoxydlösung gründen.*

Giesst man eine Lösung von Kupferchlorür-Ammoniak mit stark vorwaltendem Ammoniak in eine ebenfalls mit Ammoniak übersättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht sofort ein Niederschlag von metallischem Silber. — Auf diese Grundlage kann man nach Millon und Commaille *) folgende Scheidungsmethoden gründen.

a. Bestimmung von Silberoxyd neben Bleioxyd und Kupferoxyd. Man versetzt mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt, versetzt mit überschüssiger Kupferchlorür-Ammoniaklösung, lässt den mattweissen Niederschlag sich absetzen, filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit ammonhaltigem Wasser aus, glüht und wägt. Die angeführten Beleganalysen sind ganz befriedigend. — Sehr kleine Mengen des gefällten metallischen Silbers rathe ich in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zur Trockne zu verdampfen und das Silber nach der Methode von Pisani (S. 256) zu bestimmen. 159

b. Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd **). Man löst die Verbindung in Salzsäure, fügt Ammon im Ueberschuss, dann eine überschüssige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, welche mit soviel Ammon übersättigt ist, dass eine Ausscheidung von Chlorsilber nicht stattfinden kann. Alle diese Operationen müssen in einem Apparate ausgeführt werden, durch den man Wasserstoffgas streichen lässt, welches man zuvor eine ammoniakalische Silberauflösung hat passiren lassen. Man bestimmt schliesslich das gefällte Silber wie in (159). 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Cu_2O oder Cu_2Cl. — Die Gesammtmenge des Kupfers bestimmt man am besten in einer anderen Portion der Substanz. 160

*) Compt. rend. 56. 309; Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 212.

**) Dass man Kupferoxydul neben Kupferoxyd auch auf Grundlage der Einwirkung des Eisenchlorids auf jenes bestimmen kann, ergibt sich aus §. 119. 4. a. (Seite 279).

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd (Antimonsäure), arsenige Säure, Arsensäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf ersten Gruppen.

§. 164.

Uebersicht:

Gold von . . . den Oxyden der Gruppe I bis III: 161. 166.
„ „ „ „ „ „ IV: 161. 164. 166.
„ „ Silber: 164. 182.
„ „ Quecksilber: 164. 166. 176.
„ „ Blei: 164. 188.
„ „ Kupfer: 164. 166.
„ „ Wismuth: 164. 166. 188.
„ „ Cadmium: 164. 166.

Platin von . . den Oxyden der Gruppe I bis III: 161.
„ „ „ „ „ „ IV. 161. 165. 167.
„ „ Silber: 165.
„ „ Quecksilber: 165. 167.
„ „ Blei: 165.
„ „ Kupfer: 165. 167.
„ „ Wismuth: 165. 167.
„ „ Cadmium: 165. 167.

Zinn von . . . den Oxyden der Gruppe I und II: 161. 169. 175.
„ „ „ „ „ „ III: 161. 169.
„ „ Zink: 161. 163. 168. 169.
„ „ Mangan: 161. 163. 169.
„ „ Nickel und Cobalt: 161. 163. 168. 169. 174.
„ „ Eisen: 161. 163.
„ „ Silber: 162. 163. 168. 174.
„ „ Quecksilber: 162. 163. 168.
„ „ Blei: 162. 163 168. 174.
„ „ Kupfer: 162. 163. 168. 169. 174.
„ „ Wismuth: 162. 163.
„ „ Cadmium: 162. 163. 168.

Antimon von den Oxyden der Gruppe I und III: 161. 175.
„ „ „ „ „ „ III: 161.
„ „ Zink: 161. 163.
„ „ Mangan: 161. 163.
„ „ Nickel und Cobalt: 161. 163. 173. 174.
„ „ Eisen: 161. 163. 172.
„ „ Silber: 162. 163. 174.
„ „ Quecksilber: 162. 163. 170. 183.

Antimon von Blei:	162. 163. 174. 185.
" " Kupfer:	162. 163. 172. 174. 186.
" " Wismuth:	162. 163.
" " Cadmium:	162. 163.
Arsen von . . den Oxyden der Gruppe I:	161. 175. 178. 180. 181.
" " " " " " II:	161. 171. 175. 178. 180. 181. 184.
" " " " " " III:	161. 179. 180.
" " Zink:	161. 163. 171. 177. 178. 180. 181.
" " Mangan:	161. 163. 171. 177. 179. 180. 181.
" " Nickel und Cobalt:	161. 163. 171. 173. 174. 177. 178. 179. 180. 181.
" " Eisen:	161. 163. 171. 172. 177. 179. 180.
" " Silber:	162. 163. 171. 174. 180.
" " Quecksilber:	162. 163. 171. 180. 183.
" " Blei:	162. 163. 171. 174. 177. 178. 180. 184.
" " Kupfer:	162. 163. 171. 172. 174. 177. 178. 179. 180. 186. 187.
" " Wismuth:	162. 163. 171. 180.
" " Cadmium:	162. 163. 171. 178. 179. 180.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Oxyde der sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen beruht.*

Sämmtliche Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Man leitet in die (am besten durch Salzsäure) saure Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab. 161

Von den §. 162. (123) erwähnten Punkten ist α. β. und γ. auch hier zu berücksichtigen. In Betreff des Punktes γ. ist zu bemerken, dass, wenn man Antimon und Zinn in die daselbst angeführte Reihe von Metallen einschiebt, sie zwischen Cadmium und Quecksilber zu stehen kommen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam:

α. Dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen als ZnS, AsS_5 gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β. Dass man bei Anwesenheit von Antimon zweckmässig Weinsäure zusetzt, weil es nur so gelingt, das Schwefelantimon frei von Chlorantimon zu erhalten.

2. *Methode, welche auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in alkalischen Schwefelmetallen beruht.*

a. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) von denen der Grupe V. — Man fällt die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln, welche im vierten Abschnitte für die einzelnen Metalle angegeben sind, und unter Berücksichtigung des in (161) Gesagten. Der Niederschlag besteht aus den Schwefelmetallen der Gruppen V. und VI. Man behandelt ihn unmittelbar nach dem Auswaschen mit überschüssigem gelben Schwefelammonium und digerirt ihn damit längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Niederschlag nochmals mit Schwefelammonium, digerirt wiederum einige Zeit, wiederholt dies nöthigenfalls ein drittes und viertes Mal, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle der Gruppe V. mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. — Wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dem Schwefelammonium, wenn es nicht sehr gelb ist, etwas Schwefel als Pulver zugemischt werden. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man besser statt dessen Schwefelnatrium. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich dessen Schwefelverbindungen in Schwefelnatrium lösen. 162

Zu dem alkalischen Filtrate setzt man Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen, zuletzt bis zum Vorwalten, lässt absitzen und filtrirt dann die (mit Schwefel gemengten) Schwefelmetalle der sechsten Gruppe ab.

Hierzu bemerke ich, dass es Schneider*) nicht gelang, Zweifach-Schwefelwismuth und Zinnsulfid durch Digeriren mit Schwefelkalium vollständig zu trennen, wohl aber kam er zum Ziel, als er in die kalische Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd und Zinnoxydul (durch deren Umsetzung Wismuthoxydul und Zinnoxyd entstehen) Schwefelwasserstoff leitete.

Enthält eine Lösung viel Arsensäure neben kleinen Mengen Kupfer, Wismuth etc., so ist es bequem, durch kurzes Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff diese Metalle (nebst einer sehr geringen Menge Schwefelarsen) auszufällen. Man filtrirt sie ab, behandelt mit Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) und fügt diese Lösung nach dem Ansäuern zu der, welche die Hauptmenge der Arsensäure enthält und die nun weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

b. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) von denen der Gruppen IV. und V. 163

α. Man versetzt die Lösung mit Ammon bis zur Neutralität, dann, wenn nöthig, mit Salmiak und mit gelbem Schwefelammonium im geeigneten Ueberschuss, lässt im verstopften Kolben längere Zeit in mässiger Wärme digeriren und verfährt alsdann wie in (162). Namentlich ist wie-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 64.

derholtes Digeriren mit neuen Mengen von Schwefelammonium unerlässlich nöthig. Auf dem Filter bleiben die Schwefelmetalle der Gruppen IV. und V. Sie sind mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. (Bei Gegenwart von Nickel hat diese Methode besondere Schwierigkeiten; auch von Schwefelquecksilber gehen leicht Spuren ins Filtrat über.) Bei Anwesenheit von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) nimmt man statt Ammon und Schwefelammonium Natron und Schwefelnatrium *).

β. Hat man mit festen Verbindungen (Oxyden oder Salzen) zu thun, so ist es meist vorzuziehen, dieselben mit 3 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 3 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe zusammen zu schmelzen. Wenn der Inhalt vollkommen geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse mit Wasser, welches die entstandenen Sulfosalze der Metalle der sechsten Gruppe löst, die Schwefelverbindungen der Gruppen IV. und V. dagegen zurücklässt. Auf diese Weise kann selbst geglühtes Zinnoxyd leicht auf einen Gehalt an Eisen etc. geprüft und solcher darin bestimmt werden (H. Rose). Mit der erhaltenen Lösung der Sulfosalze verfährt man wie in (162). Ist Kupfer zugegen, so kann sich mit den Schwefelmetallen der Gruppe VI. eine höchst geringe Menge Schwefelkupfer lösen. — Zuweilen löst sich auch etwas Schwefeleisen und färbt die Lösung grün. In dem Falle setzt man etwas Salmiak zu und digerirt, bis die Farbe der Lösung gelb geworden.

B. Speciellere Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einzelner Metalle in Säuren gründen.*

a. Gold von anderen Metallen der Grupen IV. und V. in Legirungen. 164

α. Man erhitzt die Legirung mit reiner nicht zu concentrirter Salpetersäure (oder nach Umständen auch mit Salzsäure) zum Sieden. Das Gold bleibt ungelöst, die anderen Metalle lösen sich. Die Legirung sei fein zertheilt (gefeilt oder dünn ausgewalzt). — Behandelte man mit concentrirter Salpetersäure und nicht in Siedhitze, so könnte sich in Folge

*) Gegen die Genauigkeit dieser Scheidung der Metalle der Gruppe VI. von denen der Gruppen IV. und V. sind von Bloxam (Annal. d. Chem. u. Pharm. 83. 204) bedeutende Einwendungen gemacht worden. Derselbe fand, dass durch Schwefelammonium kleine Mengen von Schwefelzinn von viel Schwefelquecksilber oder Schwefelcadmium (1 : 100) nicht getrennt werden können, und dass namentlich die Trennung des Kupfers vom Zinn und Antimon (auch von Arsen) schlecht gelingt, indem fast alles Zinn beim Kupfer bleibt. — Ich kann letztere Angabe nicht bestätigen. Es hat vielmehr Herr Lucius in meinem Laboratorium ganz befriedigende Trennungen von Kupfer und Zinn mit gelblichem Schwefelnatrium ausgeführt. Man muss jedoch, wie oben angegeben, das Digeriren 3- bis 4mal mit nicht zu kleinen Mengen des Lösungsmittels wiederholen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

der Mitwirkung von salpetriger Säure etwas Gold lösen. — Diese Methode ist bei Gegenwart von Silber und von Blei nur anwendbar, wenn deren Menge mehr als 80 Proc. beträgt, andernfalls wird nicht alles Silber und Blei gelöst. Enthält daher eine Goldsilberlegirung weniger als 80 Proc. Silber, so schmelzt man sie mit 3 Thln. Blei zusammen, ehe sie der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wird. Das gewogene Gold ist durch Auflösen in verdünntem, kaltem Königswasser (nicht in heissem concentrirten, worin sich auch Chlorsilber löst) auf seine Reinheit zu prüfen.

In den deutschen Münzstätten setzt man nach dem bei der Münzconferenz in Wien vereinbarten Verfahren auf je 1 Theil muthmaasslich vorhandenes Gold $2^1/_2$ Thl. reines Silber zu, hüllt beides in ein Papiertütchen und trägt dies in die Capelle ein, in welchem die erforderliche Menge Blei eben zu treiben angefangen hat *). Nachdem das Blei abgetrieben ist, wird das Korn durch Hämmern oder Walzen gestreckt, geglüht und gerollt. Die Rollen werden erst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dann mit solcher von 1,3 behandelt, abgespült, geglüht und gewogen **).

β. Man erhitzt die fein zertheilte (gefeilte oder ausgewalzte) Legirung in einer geräumigen Platinschale mit einer Mischung von 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet und das Schwefelsäurehydrat sich zu verflüchtigen beginnt; oder man schmelzt die Legirung mit saurem schwefelsauren Kali zusammen (H. Rose). Durch Behandeln mit Wasser, zuletzt siedendem, trennt man das ungelöste Gold von den schwefelsauren Salzen der anderen Metalle. Es ist zweckmässig, die Operation mit dem abgeschiedenen Golde zu wiederholen und dies zuletzt auf seine Reinheit zu prüfen.

γ. Die in *α.* und *β.* angegebenen Methoden lassen sich vereinigen, d. h. man kann das cupellirte und dünn ausgewalzte Metall zuerst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme behandeln, dann vollkommen auswaschen, das Gold nun mit concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzen, wieder auswaschen und glühen. (Mascazzini, — Bugatti).

b. Platin von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man bewirkt die Scheidung durch Behandeln mit Schwefelsäure, besser noch mit saurem schwefelsauren Kali (164. *β.*), nicht aber mit Salpetersäure (legirtes Platin löst sich unter Umständen darin). 165

*) Enthält die abgewogene Probe Gold, gleich 0,25 Grm., 98 bis 92 Proc. Gold, so sind 3 Grm. Blei erforderlich, bei 92 — 87,5 : 4, bei 87,5 — 75 : 5, bei 75 — 60 : 6, bei 60 — 35 : 7, bei weniger 8 Grm.

**) Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1857. 151; Chem. Centralbl. 1857. 307; Polyt. Centralbl. 1857. 1151. 1471. 1639.

2. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Goldes als Metall gründen.*

Gold von allen Oxyden der Gruppen I bis V., ausgenommen Bleioxyd und Silberoxyd. — Man fällt die salzsaure Lösung mit Oxalsäure nach §. 123. b. γ. oder auch wohl mit Eisenvitriol §. 123. b. α. und filtrirt das Gold nach vollständiger Ausscheidung ab. Man versäume nicht, nach beendigter Reduction, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen. 166

3. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Platins als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid gründen.*

Platin von den Oxyden der vierten und fünften Gruppe, ausgenommen von Blei und Silber. — Man fällt das Platin nach §. 124. mit Chlorammonium oder Chlorkalium und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollkommen aus. Das aus dem gefällten Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid dargestellte Platin ist nach dem Wägen zu prüfen, ob es an schmelzendes saures schwefelsaures Kali kein Metall (namentlich kein Eisen) abgibt. 167

4. *Solche, welche sich auf die Abscheidung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden gründen.*

a. Zinn von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. (nicht von Wismuth, Eisen, Mangan*) in Legirungen. — Man behandelt die zerkleinerte Legirung oder das durch Reduction von Oxyden im Wasserstoffstrome erhaltene Metallpulver mit Salpetersäure nach §. 126. 1. a. Das Filtrat enthält die übrigen Metalle in Form salpetersaurer Salze. — Da das Zinnoxyd leicht etwas Kupferoxyd und Bleioxyd zurückhält, so muss man bei genauen Untersuchungen einen aliquoten Theil nach (163) β. darauf prüfen und solche bestimmen. 168

Um einen Kupfergehalt des Zinns von vorn herein zu vermeiden, empfiehlt Brunner die Legirung in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) zu lösen. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man setzt jetzt Krystalle von kohlensaurem Natron zu, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden ist, und kocht. (Bei Anwesenheit von Kupfer muss der anfangs blaugrüne Niederschlag braun oder schwarz werden.) Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gekocht hat, lässt man sie abkühlen und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist

*) Enthält die Zinnlegirung Wismuth oder Mangan, so bleibt bei dem Zinnoxyd stets Wismuthoxyd oder Manganoxyd, welche durch Salpetersäure nicht ausgezogen werden können, — enthält sie Eisen, so löst sich dagegen, auch nach wiederholtem Abdampfen, Zinnoxyd mit dem Eisenoxyd (H. Rose, Pogg. Annal. CXII. 169. 170. 172).

und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion rein weiss geworden. Das so erhaltene Zinnoxyd ist frei von Kupfer, kann aber etwas Eisenoxyd enthalten, welches nach (163) β abzuscheiden ist.

Ehe man das Zinnoxyd als rein betrachten kann, hat man auch zu untersuchen, ob dasselbe nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall ist. Man schmelzt zu dem Ende einen aliquoten Theil mit 3 bis 4 Thln. kohlensauren Natron-Kalis, kocht mit Wasser aus, filtrirt, setzt Salzsäure zu, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, fällt aus der Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt dann im Filtrate die hier noch vorhandene Kieselsäure wie gewöhnlich (§. 140). Hat man beim Salzsäurezusatz schon Kieselsäure erhalten, so filtrirt man die zweite Portion auf demselben Filter ab (Khittel*).

b. Antimon von den Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man verfährt wie in (168), filtrirt den Niederschlag ab und führt ihn durch Glühen in antimonsaures Antimonoxyd über (§. 125. 2.). Resultate nur annähernd, da sich etwas Antimonoxyd löst. Blei-Antimonlegirungen mit vorwaltendem Antimon räth Varrentrapp**) zuvor mit einer gewogenen Menge reinen Bleies zusammenzuschmelzen.

5. *Solche, welche sich auf die Ausfällung des Zinnoxyds durch neutrale Salze (z. B. schwefelsaures Natron) oder durch Schwefelsäure gründen.*

Zinn von den Oxyden der Gruppen I, II, III, sowie von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd (Goldoxyd). Man fällt die salzsaure Lösung, welche alles Zinn als Oxyd (Chlorid) enthalten muss, nach §. 126. 1. b. durch salpetersaures Ammon oder schwefelsaures Natron (nach Löwenthal) oder durch Schwefelsäure, welche nach H. Rose den Zweck gleich gut erreichen lässt. — Liegen Legirungen vor, so oxydirt man sie zuerst durch Digestion mit Salpetersäure, verdampft, wenn keine Einwirkung mehr erfolgt, die Salpetersäure in einer Porzellanschale zum grössten Theil, befeuchtet die Masse mit starker Salzsäure, und setzt nach einer halben Stunde Wasser zu, in welchem sich das Metazinnchlorid sammt den anderen Chloriden löst. — Gold-Zinnlegirungen löst man in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss und verdünnt, ehe man mit Schwefelsäure fällt, mit vielem Wasser. 169

Man beachte, dass bei diesem Verfahren etwa anwesende Phosphorsäure sich ganz oder theilweise mit dem Zinnoxyd niederschlägt. — Nachdem der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen worden, behandelt man denselben, nach Löwenthal, zweckmässig noch mit einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und 9 Thln. Wasser kochend, ehe man ihn aufs Filter bringt und völlig auswäscht. — Resultate sehr befriedigend. — Enthielt die Flüssigkeit Eisenoxyd, so fällt stets ein Theil

*) Chem. Centralbl. 1857. 929.

**) Dingl. polyt. Journ. 158. 316

desselben mit dem Zinkoxyd nieder. Man muss daher das Zinnoxyd nach (163) β. auf Eisen prüfen, beziehungsweise dasselbe bestimmen und in Abzug bringen.

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salzsäure gründen.*

170 Quecksilber von Antimon. Man digerirt die gefällten Schwefelmetalle mit mässig starker Salzsäure in einem Destillirapparate. Das Schwefelantimon löst sich, während das Schwefelquecksilber zurückbleibt. Man setzt nach dem Austreiben allen Schwefelwasserstoffs Weinsteinsäure zu, verdünnt, filtrirt, mischt das Filtrat mit dem etwas Antimon enthaltenden Destillate und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber kann als solches gewogen werden (Fr. Field *).

7. *Solche, welche sich auf die Ueberführung des Arsens und Antimons in arsensaures und antimonsaures Alkali gründen.*

171 a. Arsen von den Metallen und Oxyden der Gruppen II., IV. und V. — Hat man mit arsenig- oder arsensauren Salzen zu thun, so schmelzt man die Verbindung mit 3 Thln. kohlensaurem Natron-Kali und 1 Thl. Salpeter, hat man Legirungen zu analysiren, mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. salpetersaurem Kali, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trennt die ungelöst bleibenden Oxyde oder kohlensauren Salze von der Lösung der arsensauren Alkalien, in welchen die Arsensäure nach §. 127. 2. zu bestimmen ist. Bei geringen Mengen von Arsen lassen sich die Schmelzungen in Platintiegeln vornehmen, bei grösseren müssen sie in Porzellantiegeln vorgenommen werden, indem alsdann die Platintiegel sehr leiden. Bei Anwendung von Porzellantiegeln wird die Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt, worauf zu achten. Enthalten die Legirungen viel Arsen, so verflüchtigt sich, auch wenn man sehr vorsichtig arbeitet, leicht ein Theilchen desselben. Es ist alsdann besser, erst mit Salpetersäure zu oxydiren, dann zu verdampfen und den Rückstand nach Angabe mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali zu schmelzen.

172 b. Arsen und Antimon von Kupfer und Eisen, namentlich in schwefelhaltigen Erzen. — Man suspendirt das höchst fein gepulverte Erz in reiner Kalilauge und leitet Chlor ein (vergl. Seite 418 b.). Eisen und Kupfer scheiden sich als Oxyde ab, die Lösung enthält schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Kali (Rivot, Beudant und Daguin**).

173 c. Arsen und Antimon von Kobalt und Nickel. — Man verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag schwarz ist. Alles Arsen und Antimon ist in Lösung, die an-

*) Chem. Soc. Quat. Journ. 12. 32.

**) Compt. rend. 1853. 835; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

deren Metalle sind als Sesquioxyde ausgeschieden (Rivot, Beudant und Daguin*).

8. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit mancher Chlormetalle oder Metalle gründen.*

a. Zinn, Antimon, Arsen von Kupfer, Silber, Blei, Kobalt, Nickel. — Man behandelt die Schwefelmetalle im Chlorstrom und verfährt dabei genau nach (154). Bei Anwesenheit von Antimon füllt man die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Weinsäure in Wasser. — Auch die regulinischen Metalle lassen sich auf diese Art trennen. — Die Legirungen sind möglichst zu zerkleinern. Arsenmetalle werden auf letztere Art nur sehr langsam zerlegt. Trennt man Zinn und Kupfer auf diese Weise, so bleibt nach H. Rose's**) Erfahrungen eine geringe Spur von Zinn beim Chlorkupfer. 174

b. Zinnoxyd, Antimonoxyd (auch Antimonsäure), arsenige und Arsensäure von Alkalien und alkalischen Erden. — Man mengt die feste Verbindung mit 5 Thln. reinem gepulverten Salmiak in einem Porzellantiegel, bedeckt diesen mit einem concaven Platindeckel, auf welchen etwas Salmiak gestreut wird, und glüht gelinde, bis aller Salmiak entwichen ist, mengt dem Inhalte des Tiegels aufs Neue Salmiak zu und wiederholt die Operation, bis keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr stattfindet. Unter diesen Umständen entweichen die Chlorverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens, während die der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben. Am raschesten erfolgt die Zerlegung von Alkalien enthaltenden Salzen. In Betreff der Verbindungen mit alkalischen Erden dagegen ist zu merken, dass die, welche Antimonsäure oder Zinnoxyd enthalten, meist bei zweimaligem Glühen mit Salmiak vollständig zerlegt werden (nur die Trennung der Magnesia von der Antimonsäure gelingt auf diesem Wege nicht vollständig). Die arsensauren alkalischen Erden endlich bieten die grössten Schwierigkeiten, bei Baryt-, Strontian- und Kalkverbindungen werden sie gewöhnlich erst bei fünfmaliger Behandlung arsenfrei, und die arsensaure Magnesia lässt sich auf diesem Wege gar nicht vollständig zerlegen (H. Rose***). 175

c. Quecksilber von Gold (Silber und überhaupt von den nicht flüchtigen Metallen). Man erhitzt die gewogene Legirung in einem Porzellantiegel, glüht bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt und bestimmt das Quecksilber aus dem Verluste. Will man es direct bestimmen, so ist der Seite 268 Fig. 65 abgebildete Apparat zu wählen. Soll die Methode auf die Trennung des Quecksilbers von Metallen angewendet werden, die sich beim Glühen an der Luft oxydiren, so muss man die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre (Seite 215 Fig. 61) vornehmen. 176

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.
**) Pogg. Annal. 112. 169.
***) Pogg. Annal. 73. 582 74. 578; 112. 173.

9. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens gründen.*

a. Arsensäure von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts (nicht des Silbers, Aluminiums, Magnesiums). Man glüht die arsensaure Verbindung, gleichgültig ob sie lufttrocken oder gelinde geglüht ist, mit Schwefel gemengt unter einem guten Dunstabzuge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (Seite 215 Fig. 61; der durchbohrte Deckel muss in diesem Falle von Porzellan, er darf nicht von Platin sein). Alles Arsen verflüchtigt sich, die direct wägbaren Schwefelverbindungen des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers bleiben zurück. Man bringt nach dem Wägen zu dem Rückstande eine neue Menge Schwefel, glüht wie vorher und wiegt wieder und setzt dieses, sofern eine Abnahme des Gewichtes stattgefunden, fort, bis die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. Gewöhnlich ist jedoch, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel innig gemengt hatte, die Umwandlung des arsensauren Metalloxyds in Schwefelmetall schon nach dem ersten Glühen ganz vollendet. Resultate sehr gut. — Bei der Trennung des Nickels kann bekanntlich der Rückstand, weil er keine constante Zusammensetzung hat, nicht direct gewogen werden; man kann daher das Glühen im Wasserstoffstrome sparen, ein blosses Erhitzen des mit Schwefel gemengten arsensauren Nickeloxyduls genügt, um alles Arsen zu entfernen. Man setzt das mässige Erhitzen fort, bis auf der Innenseite des Porzellantiegels kein rothes Schwefelarsen mehr sichtbar ist. Wiederholung der Operation ist anzurathen. — Die Trennung des Arsens vom Kobalt gelingt auf diesem Wege selbst durch wiederholte Behandlung mit Schwefel nicht vollständig, wohl aber dann, wenn man den Glührückstand mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Schwefel mengt und wiederum glüht. In gleicher Weise muss man auch mit Speiss- und Glanzkobalt operiren (H. Rose*). Es darf nicht vergessen werden anzuführen, dass Ebelmen**) schon vor längerer Zeit die Trennung der Arsensäure vom Eisenoxyd durch Glühen der Verbindung im Schwefelwasserstoffstrome lehrte. 177

10. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaures Quecksilberoxydul gründen.*

Arsensäure von den Alkalien, alkalischen Erden, von Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd. — Man verfährt genau wie bei der Abscheidung der Phosphorsäure durch Quecksilber (§. 134. b. γ.). Im unlöslichen Rückstande kann die Arsensäure nicht so bestimmt werden wie die Phosphorsäure, man muss vielmehr, wenn man die Arsensäure nicht aus dem Verlust, sondern direct bestimmen will, zur Trennung derselben vom Quecksilberoxydul 178

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 413.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. XXV, S. 98.

eine der Methoden anwenden, welche in diesem Paragraphen angegeben sind. Mit dem Filtrate verfährt man nach §. 135. k. (H. Rose).

11. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia gründen.*

Arsensäure von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Eisenoxyd, 179
Manganoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde. Man versetzt die salzsaure Lösung, welche alles Arsen als Arsensäure enthalten muss, mit soviel Weinsteinsäure, dass sie bei dem nun vorzunehmenden Uebersättigen mit Ammon klar bleibt, fällt die Arsensäure nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia, filtrirt diese nach geeignetem Absitzen ab, wäscht sie ein Mal mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit aus, löst sie wieder in etwas Salzsäure, fügt eine ganz geringe Menge Weinsteinsäure zu, übersättigt wieder mit Ammon, lässt absitzen und bestimmt den jetzt reinen Niederschlag nach §. 127. 2. — Im Filtrate kann man die Basen der vierten und fünften Gruppe durch Schwefelammonium fällen; ist Thonerde zugegen, so verdampft man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter zur Trockne, schmelzt und bestimmt die Thonerde in dem Rückstande. — Die Methode ist mehr geeignet, um grössere, als um sehr kleine Mengen von Arsen von den genannten Oxyden zu trennen, weil bei kleineren Quantitäten die geringen in Lösung bleibenden Antheile der arsensauren Ammon-Magnesia auf die Genauigkeit des Resultates schon bedeutend influiren.

12. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsenmolybdänsaures Ammon gründen.*

Arsensäure von allen Oxyden der Gruppen I. bis V. — Man 180
scheidet die Arsensaure nach §. 127. 2. b. ab, wobei längeres Erhitzen auf 100° C. unerlässlich. Die Bestimmung der Basen nimmt man am bequemsten in einer besonderen Portion vor, vergl. §. 135. 1.

13. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des arsensauren Eisenoxyds gründen.*

Arsensäure von den Basen der Gruppen I. und II., sowie 181
von Zinkoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. — Man fällt die Arsensäure je nach Umständen nach §. 127. 4. a. oder b., filtrirt und bestimmt die Basen im Filtrate.

14. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit von Chlormetallen gründen.*

a. Silber von Gold. — Man behandelt die Legirung mit verdünn- 182
tem Königswasser kalt, verdünnt und filtrirt die Lösung des Chlorgoldes von dem Chlorsilber ab. Diese Methode ist nur dann ausführbar, wenn die Legirung weniger als 15 Proc. Silber enthält; denn bei grösserem Gehalte schützt das entstehende Chlorsilber die nicht zersetzten Antheile

vor weiterer Einwirkung. — Auf gleiche Art kann auch Silber von Platin getrennt werden.

b. Quecksilberoxyd von den Sauerstoffverbindungen des Arsens und Antimons. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilberoxyd mittelst phosphoriger Säure als Chlorür (§. 118. 2. a.). Die Weinsäure, welche bei Anwesenheit von Antimon zugesetzt werden muss, beeinträchtigt die Reaction nicht (H. Rose*). 183

15. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Wasser oder Weingeist gründen.*

a. Arsensäure von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. 184
Man verfährt wie bei der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Oxyden (§. 135. b.). Die Verbindungen dieser Basen mit arseniger Säure verwandelt man erst durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali in arsensaure Salze, ehe man Schwefelsäure zusetzt.

b. Antimon von Blei. Man behandelt die Legirung mit einer 185
Mischung von Salpetersäure und Weinsäure. Die Auflösung beider Metalle erfolgt rasch und leicht. Man fällt den grössten Theil des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd (§. 116. 3.), filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff und behandelt, zur Scheidung des durch Schwefelsäure ungefällt gebliebenen Bleies vom Antimon, die Schwefelmetalle nach (163) mit Schwefelammonium (A. Streng**).

16. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als Jodür gründen.*

Kupfer von Arsen und Antimon. Man löst in Salpetersäure 186
oder Schwefelsäure, sorgt, dass die Säure nur schwach vorwaltet, verdünnt mit reinem, oder — bei Anwesenheit von Antimon — Weinsäure enthaltendem Wasser und fällt das Kupfer wie in (129). Arsen und Antimon bleiben in Lösung (Flajolot). Resultate annähernd.

17. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als oxalsaures Salz gründen.*

Kupfer von Arsen. Man setzt zur salpetersauren Lösung so 187
lange Ammon, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf die Lösung durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammons. Man fügt nun vorsichtig Salz- oder Salpetersäure zu, bis die Reaction sauer ist, und lässt stehen. Das Kupfer scheidet sich fast ganz vollständig als oxalsaures Salz ab, welches durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen ist. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und fällt die Spur noch gelösten Kupfers mit einigen Tropfen Schwefelammonium aus (F. Field***).

*) Pogg. Annal. 110. 536. — **) Dingl. polyt. Journ. 151. 389.
***) Chem. Gaz. 1857. 313; Journ. f. prakt. Chem. 72. 183.

18. *Solche, welche sich auf das verschiedene Verhalten zu Cyankalium gründen.*

Gold von Blei und Wismuth. — Hätte man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Trennung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist (141). Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Königswasser und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 123 angegebenen Methoden. 188

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 165.

Uebersicht:

Platin von Gold 189. 203. 204; — von Zinn, Antimon und Arsen 190.

Gold von Platin 189. 203. 204; — von Zinn 190. 202; — von Antimon und Arsen 190.

Zinn von Platin 190; — von Gold 169. 190. 202; — von Arsen 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; — von Antimon 193. 199. 201. 205; — Zinnoxydul von Zinnoxyd 209.

Antimon von Platin und Gold 190; — von Arsen 192. 193. 194. 195. 198; — von Zinn 193. 199. 201. 205; — Antimonoxyd von Antimonsäure 208.

Arsen von Platin u. Gold 190; — von Zinn 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; — von Antimon 192. 193. 194. 195. 198; — Arsenige Säure von Arsensäure 196. 207.

1. *Methode, welche sich auf die Ausfällung des Platins als Kalium-Platinchlorid gründet.*

Platin von Gold. — Man fällt aus der Lösung der Chlorverbindungen das Platin nach §. 124. b. und im Filtrate das Gold nach §. 123. b. 189

2. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen der unedlen Metalle gründen.*

Platin und Gold von Zinn, Antimon, Arsen. — Man erhitzt die fein zertheilten Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas. Gold und Platin bleiben zurück, die Chloride der anderen Metalle verflüchtigen sich, vergl. (154). 190

3. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefelarsens beruhen.*

a. Arsen von Zinn (nach H. Rose). — Man verwandelt in Schwefelmetalle oder Oxyde, trocknet bei 100° C. und erhitzt eine abgewogene Menge derselben unter Zusatz von etwas Schwefel anfangs gelinde, allmählich stärker in einer Kugelröhre, durch welche trockenes Schwefelwasserstoff- 191

gas streicht. Es verflüchtigt sich Schwefelarsen und Schwefel, während Schwefelzinn zurückbleibt. Um das Schwefelarsen aufzufangen, verbindet man die Kugelröhre in der in (154) beschriebenen Weise mit vorgelegten Röhren, in welchen sich verdünnte Ammoniakflüssigkeit befindet. — Wenn auch bei weiterer Erhitzung sich kein Sublimat in dem kälteren Theile der Kugelröhre mehr zeigt, treibt man den Anflug von der Kugel weg, lässt erkalten und schneidet dann die Röhre oberhalb desselben ab. Das abgeschnittene Ende zerschneidet man in Stücke, erwärmt diese mit etwas Natronlauge, bis sich der Anflug gelöst hat, vereinigt diese Lösung mit der vorgeschlagenen ammoniakalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure, dann, ohne abzufiltriren, chlorsaures Kali zu und erwärmt gelinde, bis alles Schwefelarsen gelöst ist. Man filtrirt nun von dem Schwefel ab, und bestimmt die Arsensäure nach §. 127. 2. Das in der Kugel enthaltene schwarzbraune Schwefelzinn kann, da es mehr Schwefel enthält, als der Formel SnS entspricht, nicht geradezu gewogen werden. Man wägt es daher und bestimmt in einem abgewogenen Theile das Zinn, indem man denselben durch Befeuchten mit Salpetersäure und Rösten in Zinnoxyd überführt (§. 126. 1. c.).

Hat man Zinn und Arsen als Legirung, so führt man sie am bequemsten durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure in Oxyde über. Will man sie in Schwefelmetalle verwandeln, so kann dies geschehen, indem man 1 Thl. der fein zertheilten Legirung mit 5 Thln. Soda und 5 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel schmelzt bis zum ruhigen Fluss. Man löst dann in Wasser, filtrirt etwaiges Schwefeleisen oder dergleichen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Soll in der Legirung nur das Zinn direct, das Arsen dagegen aus der Differenz gefunden werden, so führt man in angegebener Art in Schwefelmetalle oder Oxyde über, mischt mit Schwefel und glüht in einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel im Schwefelwasserstoffstrome. Das zurückbleibende arsenfreie Zinnsulfür ist in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen.

b. Arsen von Antimon, wenn beide legirt sind. — Man erhitzt 192
die abgewogene Probe mit 2 Thln. Soda und 2 Thln. Cyankalium in einer Kugelröhre, durch welche man trockene Kohlensäure leitet, anfangs gelinde, allmählich heftig, bis sich kein Arsen mehr verflüchtigt. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmässig steckt man den hinteren Theil der Kugelröhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt der Kugel erst mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, dann mit Wasser und wägt das zurückbleibende Antimon. Das Arsen ergibt sich aus dem Verlust. — Man erhält durch dies Verfahren annähernde Resultate. Will man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlensaurem Gas schmelzen, so muss man sehr vorsichtig erhitzen, sonst verflüchtigt sich viel Antimon. H. Rose empfiehlt letzteres Verfahren.

4. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons beruhen.*

a. Antimon von Zinn und Arsen (nach H. Rose). — Hat man die Metalle im regulinischen Zustande, so oxydirt man die wohl zerkleinerte abgewogene Probe in einem Porzellantiegel mit allmählich zuzusetzender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne, schüttet sie in einen Silbertiegel, spült die im Porzellantiegel noch haftenden Portionen mit Natronlauge in den Silbertiegel, bringt zur Trockne, setzt die achtfache Menge festes Natronhydrat zu und schmelzt längere Zeit. Die erkaltete Masse behandelt man mit heissem Wasser, bis das Ungelöste feinpulverig erscheint, verdünnt etwas mit Wasser und setzt soviel Alkohol von 0,83 specif. Gewicht zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man, spült mit wässerigem Weingeist (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) nach und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischtem und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. Wasser 3 Vol. Alkohol enthält. Den sämmtlichen weingeistigen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zu. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sich nicht mehr färbt. 193

Das antimonsaure Natron spült man vom Filter ab, löst es in einer Mischung von Salzsäure und Weinsteinsäure, mit der man zuvor das Filter ausgewaschen hat, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon überhaupt nach §. 125. 1.

Zu dem das Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate fügt man Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxyd entsteht, leitet, ohne vorher abzufiltriren, längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, lässt stehen, bis der Geruch danach fast verschwunden, und trennt dann die gewogenen und mit Schwefel gemengten Schwefelmetalle nach (191).

Enthält die Substanz nur Antimon und Arsen, so erhitzt man das alkoholische Filtrat unter öfterem Zusatz von Wasser, bis es kaum mehr nach Weingeist riecht, setzt Salzsäure zu und bestimmt die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2.).

b. Sehr oft erhält man bei Mineralanalysen kleine Mengen von Schwefelarsen und Schwefelantimon, gemischt mit Schwefel. Man trennt alsdann beide Metalle zweckmässig in der Art, dass man den Niederschlag mit chlorfreier rother rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kohlensaurem Natron versetzt bis zum starken Vorwalten desselben, etwas salpetersaures Natron zufügt und die Schmelze so behandelt, wie es in (193) a. angegeben. — Hat man dagegen Schwefelzinn gemengt mit Schwefelantimon, so oxydirt man die-

selben mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und behandelt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand so wie es in (193) a. angegeben.

c. Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon (nach Wackenroder). — Man verpufft 20 Grm. des fein zerriebenen Schwefelantimons mit 40 Grm. salpetersaurem Natron und 20 Grm. kohlensaurem Natron, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zieht die stark geglühte Masse wiederholt mit Wasser aus, fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit schwefliger Säure behandelten Filtrate das Arsen nebst einem kleinen Theile des Antimons mit Schwefelwasserstoff, digerirt den feuchten Niederschlag mit kohlensaurem Ammon, filtrirt, säuert das Filtrat an, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen nach §. 127. 5. 194

5. *Methoden, welche auf der Ausfällung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia beruhen.*

a. Arsen von Antimon. Man oxydirt die Metalle oder Schwefelverbindungen mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder durch Chlor in alkalischer Lösung (Seite 418 b.), fügt Weinsteinsäure, viel Chlorammonium, dann überschüssiges Ammon zu. (Hierdurch darf keine Fällung entstehen; ist es der Fall, so war die Menge des Salmiaks oder der Weinsteinsäure nicht genügend.) Man fällt alsdann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate das Antimon nach §. 125. 1. — Da mit der arsensauren Ammon-Magnesia basisch weinsaure Magnesia niedergefallen sein könnte, so erfordert es die Vorsicht dass man den Niederschlag, nachdem er ein wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure löst und nochmals mit Ammon fällt. — Gute, bewährte Methode. 195

b. Arsensäure von arseniger Säure. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit viel Salmiak, fällt dann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate die arsenige Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (§. 127. 5.). — Da Ludwig*) beobachtete, dass bei zu grosser Concentration der Lösung mit der arsensauren Ammon-Magnesia arsenigsaure Magnesia niederfiel, so erfordert die Vorsicht, dass man den gewogenen Magnesianiederschlag in Salzsäure löst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff prüft. Ein sofort entstehender Niederschlag verräth den Gehalt an arseniger Säure. 196

c. Zinnoxyd von Arsensäure. Lenssen**) trennte beide mit gutem Erfolge in der Art, dass er die durch Oxydation mit Salpe- 197

*) Archiv für Pharm. 97. 24.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 116.

tersäure erhaltenen Oxyde mit Ammon und gelbem Schwefelammonium digerirte und aus der klaren Lösung das Arsen nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia fällte. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich das Zinn als Zinnsulfid aus.

6. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der frisch gefällten Schwefelmetalle gegen gelöstes saures schwefligsaures Kali gründen.*

Arsen von Antimon und Zinn (nach Bunsen *). Digerirt man 198
frisch gefälltes Schwefelarsen mit schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali, so wird der Niederschlag gelöst, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali ($2\,AsS_3 + 8\,(KO, 2\,SO_2) = 2\,(KO, AsO_3) + 6\,(KO, S_2O_2) + S_3 + 7\,SO_2$). Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide lassen sich daher einfach dadurch von Schwefelarsen trennen, dass man die Lösung der drei Schwefelmetalle in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis etwa $^2/_3$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon oder Schwefelzinn ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen und kann unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. — Zum Behufe der Bestimmung des Arsens oxydirt Bunsen das trockene Schwefelarsen sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure, erwärmt die ein wenig verdünnte Lösung gelinde mit etwas chlorsaurem Kali (um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren) und bestimmt endlich das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia. — Bei Trennung des Schwefelzinns von der Lösung des arsenigsauren Kalis ist zu beachten, dass man das Schwefelzinn mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen muss, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durchs Filter läuft. Sobald der Niederchlag vollständig mit Kochsalzlösung ausgewaschen ist, verdrängt man diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, welche einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Dieses letztere Waschwasser darf dem ersteren kochsalzhaltigen nicht zugefügt werden, da das essigsaure Ammon der vollständigen Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt.

Die Analysen, welche Bunsen als Belege angeführt hat, haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106, 3.

7. *Methoden, welche auf der Abscheidung regulinischer Metalle, beziehungsweise auf dem ungleichen Verhalten derselben zu Säuren beruhen.*

a. Zinn von Antimon. Man erwärmt einen gewogenen Theil der fein zertheilten Legirung (oder auch einer sonstigen Verbindung) mit Salzsäure, fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu erfolgter Lösung, und theilt alsdann die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, a. und b. In a. fällt man beide Metalle durch einen Zinkstab, spült sie ab und wägt sie; — b. erwärmt man, nachdem man ziemlich viel Salzsäure zugesetzt hat, mit einem Zinnstreifen längere Zeit. — Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit Salzsäure enthaltendem Wasser von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt es. Die Quantität des Zinns ergibt sich als Differenz (Gay-Lussac). Levol räth aus der Lösung beide Metalle mit Zink zu fällen, dann, nach dem Herausnehmen und Abspülen des Zinks aber ohne Entfernung des Zinkchlorids, mit Salzsäure zu behandeln und das zurückbleibende Antimon zu wägen. Aus dem Filtrate fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff. 199

b. Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn, nach Gay-Lussac*). Man löst das laminirte oder durch Eingiessen in Wasser gekörnte Metall in einem Gemenge von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung erfolgt ohne Gasentwickelung, es bildet sich Zinnchlorür und Chlorammonium. Das Arsen bleibt als Pulver zurück. $NO_5 + 9 HCl + 8 Sn = 8 SnCl + NH_4, Cl + 5 HO$. Das Königswasser darf daher in nicht viel grösserem Verhältniss angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. NO_5 und 9 Aeq. HCl. 200

c. Viel Zinn von wenig Antimon und Arsen. Behandelt man eine Legirung der drei Metalle in möglichst fein zertheiltem Zustande im Kohlensäurestrom mit starker Salzsäure, so löst sich alles Zinn zu Zinnchlorür. Ein Theil des Arsens und Antimons entweichen als Antimon- und Arsenwasserstoff, während ein anderer metallisch, beziehungsweise als feste Wasserstoffverbindung, zurückbleibt. Leitet man das Gas durch mehrere U-förmige Röhren, welche etwas chlorfreie rothe rauchende Salpetersäure enthalten, so wird Arsen und Antimon oxydirt. Man verdünnt nach beendigter Auflösung den Inhalt des Kolbens mit luftfreiem Wasser, mischt, lässt absitzen und bestimmt in einem aliquoten Theile des bekannten Flüssigkeitsvolumens das Zinn gewichts- oder maassanalytisch; den Rest der Flüssigkeit filtrirt man, trocknet das Filter sammt Inhalt 201

*) Annal. de Chim. et de Phys, 23. 228; — Liebig und Kopp, Jahresb. 1847 und 1848. S. 968.

nach vollkommenem Auswaschen in einem Porzellantiegel, dampft darüber den Inhalt der U-förmigen Röhren ab und trennt im Rückstande Antimon und Arsen nach (193).

d. Zinn von Gold. Von überschüssigem Zinn kann Gold auf 202
die Weise getrennt werden, dass man die fein zertheilte Legirung mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Salzsäure hinzugefügt hat. Das Zinn löst sich als Chlorür. Man erhitzt, bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen. Es wird dadurch Zinnoxyd gebildet, welches sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold fein zertheilt zurückbleibt. Bei Zusatz von viel Wasser schlägt sich das Zinnoxyd, gemengt mit fein zertheiltem Golde, als purpurrothe Fällung nieder. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst sich endlich das Zinnoxyd wieder, während das Gold rein zurückbleibt (H. Rose*).

e. Platin von Gold. Man behandelt die Lösung in Königswasser, 203
welche durch Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure möglichst befreit ist, mit einer Lösung von Eisenchlorür und bestimmt das Gold nach §. 123. b. Aus dem Filtrate fällt man das Platin zweckmässig durch Schwefelwasserstoff nach §. 124. c.

8. *Methode, welche auf der Extraction des Goldes durch Quecksilber beruht.*

Bestimmung des Goldes in Platinerz. Man behandelt das 204
Mineral einige Stunden hindurch mit kleinen Mengen siedenden reinen Quecksilbers, giesst ab, wiederholt die Operation, wäscht mit heissem Quecksilber aus und destillirt sämmtliches Quecksilber sehr vorsichtig. Das Gold bleibt zurück (Deville und Debray). Die Vorsicht erheischt, den Rückstand näher zu prüfen.

9. *Methoden, welche auf der Ausfällung einzelner Metalle als Schwefelmetalle durch unterschwefligsaures Natron beruhen.*

Arsen und Antimon von Zinn. Man erhitzt die mit über- 205
schüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben oder gelb, sondern weiss wird, und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Arsen und Antimon werden vollständig gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt (Vohl**). Man bestimmt erstere, wenn sie einzeln vorhanden sind, nach §. 125. 1. und §. 127. 5. Sind beide zugleich vorhanden, so trennt man sie nach (193) oder (195). Im Fil-

*) Pogg. Annal. 112. 172.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 240.

trate bestimmt man das Zinn am besten nach §. 126. c. — Lenssen*) wandte diese Methode dem Anscheine nach mit gutem Erfolge an. Ich habe in Betreff derselben minder günstige Erfahrungen gemacht. Da das Zinn bei Abwesenheit freier Salzsäure durch unterschwefligsaures Natron auch gefällt wird, so kann die Trennung nur dann gelingen, wenn die anwesende Salzsäure die Fällung des Zinns noch verhinderte, ohne die des Antimons zu beeinträchtigen.

10. *Methode, welche auf der Ausfällung des Zinns als arsensaures Zinnoxyd beruht.*

Zinn von Arsen. Um im käuflichen zinnsauren Natron, welches 206
häufig viel arsensaures Natron enthält, das Zinn wie das Arsen zu bestimmen, hat Ed. Häffely**) folgende Methode vorgeschlagen. Man versetzt die abgewogene Probe mit einer bekannten überschüssigen Menge von arsensaurem Natron, fügt Salpetersäure im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2\ SnO_2,\ AsO_5 + 10$ aq. hat, ab, wäscht ihn aus und glüht ihn, wodurch er unter Verlust seines Wassers in $2\ SnO_2,\ AsO_5$ übergeht. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss der Arsensäure nach §. 127. 2. Aus dem gewogenen Niederschlage ergibt sich der Gehalt an Zinnoxyd; aus dem Niederschlage einerseits und der im Filtrate gefundenen Arsenmenge andererseits findet man, nachdem man die zugesetzte Quantität abgezogen hat, die Menge der Arsensäure.

11. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung einzelner Oxyde beruhen.*

a. Arsenige Säure von Arsensäure.

Man bestimmt in einer Portion der Substanz, nachdem man alles 207
Arsen in Arsensäure übergeführt hat, die Gesammtmenge nach §. 127. 2., in einer zweiten die arsenige Säure, §. 127. 6. a. Die Arsensäure ergibt sich aus der Differenz.

b. Antimonoxyd von Antimonsäure.

Man bestimmt in einer Portion der Substanz die Gesammtmenge des 208
Antimons nach §. 125. 1., in einer zweiten die des Oxyds nach §. 125. 3. und findet die Antimonsäure aus der Differenz.

c. Zinnoxydul neben Zinnoxyd. Man bestimmt in einer 209
Portion, nachdem man durch Digestion mit Chlorwasser oder auf an-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 118.

**) Phil. Mag. X, 220; Journ. f. prakt. Chem. 67 209.

dere Weise das Oxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid verwandelt hat, die Gesammtmenge des Zinns nach §. 126. 1. b, in einer zweiten Portion, welche erforderlichenfalls im Kohlensäurestrom in Salzsäure zu lösen ist, das Oxydul oder Chlorür nach §. 126. 2.

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien im freien Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 436 darüber Gesagte. Sehr häufig nimmt man, wenn mehrere Säuren in einer und derselben Substanz zu bestimmen sind, die Analyse in der Art vor, dass man in einer Portion die eine, in einer anderen die andere Säure ermittelt. In dem folgenden Abschnitte sind — um Weitschweifigkeit zu vermeiden — nicht alle erdenklichen Fälle, sondern nur die wesentlichsten und häufiger vorkommenden besprochen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 166.

1. **Arsenige Säure von Arsensäure von allen übrigen Säuren.** Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen (§. 127. 5. a. oder b.) und bestimmt im Filtrate die übrigen Säuren. Man hat dabei zu beachten, dass das Arsensulfür gemengt mit Schwefel erhalten wird, sofern Chromsäure, Eisenoxyd oder andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanzen zugegen sind. Von den Säuren, welche mit Magnesia lösliche Salze bilden, lässt sich die Arsensäure auch dadurch scheiden, dass man sie nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia ausfällt. 210

2. **Schwefelsäure von den übrigen Säuren.**

a. *Von den Säuren des Arsens, von Phosphor-, Bor-, Fluorwasserstoff-, Oxal-, Kiesel- und Kohlensäure**).

Man versetzt die mit Salzsäure stark sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 132. zu bestimmenden 211

*) In Betreff der Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure vergl. Wohlwill (Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 183.)

schwefelsauren Baryt von der die sämmtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab. — Sind Säuren zugegen, mit welchen Baryt in Wasser unlösliche, in Säuren aber lösliche Verbindungen bildet, so reisst der schwefelsaure Baryt leicht Barytsalze dieser Säuren mit nieder und zwar um so mehr, je länger man hat absitzen lassen; es gilt dies namentlich für oxalsauren und weinsauren Baryt und die Barytsalze anderer organischen Säuren (H. Rose). Ich rathe in solchem Falle den Barytniederschlag, nach dem Auswaschen, bei verstopftem Trichter mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron zu digeriren, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsaure und wieder mit Wasser auszuwaschen. — Jedenfalls ist aber auch der gewogene schwefelsaure Baryt nach der §. 132. 1. angegebenen Methode auf seine Reinheit zu prüfen.

b. *Von Fluorwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen.*

Soll ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium zer- 212
legt werden, so kann dies nicht durch blosse Behandlung mit Salzsäure geschehen; der unlösliche Rückstand enthält ausser schwefelsaurem Baryt Gyps und Fluorbaryum. Nur auf folgende Art lässt sich der Zweck erreichen. Man schmelzt mit 6 Thln. kohlensaurem Natron-Kali und 2 Thln. Kieselsäure. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, die Lösung mit kohlensaurem Ammon, wäscht die ausgeschiedene Kieselsäure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

Soll auch das Fluor bestimmt werden, so säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Baryt, sättigt dann mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluorbaryum durch Weingeist. Nachdem es zuerst mit Weingeist von 40 Proc., zuletzt mit starkem Alkohol lange ausgewaschen worden, wird es getrocknet, geglüht und gewogen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält den Baryt und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, scheidet zuerst die Kieselsäure ab und bestimmt alsdann die Basen nach §. 154 (H. Rose).

c. *Bei Gegenwart von viel Chromsäure*

reducirt man diese am besten, indem man die trockene Verbindung mit 213
concentrirter Salzsäure kocht (geschieht dies nach Seite 317. β., so erfährt man hierdurch zugleich die Menge der Chromsäure) und aus der stark verdünnten Lösung zuerst die Schwefelsäure durch in geringem Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbaryum, dann den Barytüberschuss durch etwas Schwefelsäure und endlich das Chromoxyd durch Ammon fällt.

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsäure.*

Man fällt zuerst die Kieselfluorwasserstoffsäure nach §. 133. dann im 214
Filtrate die Schwefelsäure mit Baryt.

3. Phosphorsäure von den anderen Säuren.

a. Von den *Säuren des Arsens* siehe 1., von *Schwefelsäure* 2. a. 215

b. Von *Chromsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Chromsäure nach §. 130. a. β., b., c. oder d.

c. Von *Borsäure.*

Man fällt die Phosphorsäure mit einer Auflösung von Chlormagnesium- 216
Chlorammonium und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Borsäure nach §. 136. I. c.

d. Von *Oxalsäure.*

α. Sollen beide Säuren in einer Portion bestimmt werden, so ver- 217
setzt man die wässerige Lösung mit überschüssigem Natrium-Goldchlorid, erwärmt und bestimmt aus der Menge des reducirten Goldes die der Oxalsäure (§. 137. c. α.). Im Filtrate scheidet man zunächst das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff ab und fällt dann die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia. — Löst sich die Verbindung nicht in Wasser, so wendet man Salzsäure an und verfährt nach §. 137. c. β.

β. Ist soviel Substanz vorhanden, dass man getrennte Portionen 218
verwenden kann, so bestimmt man in einer die Oxalsäure nach §. 137. b. oder d., in einer zweiten die Phosphorsäure. Ist die Substanz in Wasser löslich, so kann letztere — wenn die Menge der Oxalsäure gering ist — geradezu mit schwefelsaurer Magnesia bei Anwesenheit von Salmiak und Ammon gefällt werden; anderenfalls glüht man die Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali, zerstört so die Oxalsäure und bestimmt die Phosphorsäure im Rückstande.

e. *Phosphorsaure Salze von Fluormetallen.*

α. Die Substanz ist in Wasser löslich.

aa. Enthält sie relativ viel Fluor, so dass eine Bestimmung des- 219
selben aus der Differenz zulässig erscheint, so fällt man die Lösung bei Luftabschluss durch Chlorcalcium unter Zusatz von Kalkwasser bis zu alkalischer Reaction, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Er besteht aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. Man erwärmt einen aliquoten Theil mit Schwefelsäure in einem Platingefässe, bis alles Fluor als Fluorwasserstoff entwichen ist (die Erhitzung werde nicht so gesteigert, dass Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigt), und bestimmt dann Kalk und Phosphorsäure nach

§. 135. b. Zieht man Phosphorsäure und Kalk von dem Gesammtgewichte des Niederschlages ab, so findet man das Fluor, indem man ansetzt: Aeq. des Fluors — Aeq. des Sauerstoffs : Aeq. des Fluors = die gefundene Differenz : dem gesuchten Fluor. — In einem andern aliquoten Theile kann man das Fluor direct bestimmen, indem man ihn mit saurem pyrophosphorsauren Natron zusammenschmelzt und aus dem Gewichtsverluste, verglichen mit dem, den das angewandte saure pyrophosphorsaure Natron an und für sich beim Glühen erleiden würde, das Fluor berechnet: $2\,(PO_5, NaO, HO) + CaFl = PO_5, NaO + PO_5, CaO, NaO + HFl + HO$.

bb. Enthält die Substanz relativ wenig Fluor, so versetzt man die Auflösung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch phosphorsaurem Quecksilberoxydul, während alles Fluorquecksilber gelöst bleibt. Man bestimmt im Niederschlage die Phosphorsäure nach §. 134. b. γ., (Seite 334), das Filtrat neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, leitet — ohne zuvor abzufiltriren — Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und bestimmt das Fluor nach §. 138. I. (H. Rose). 220

β. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber durch Säuren zersetzbar (z. B. Apatit, Knochenerde).

Man löst in Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure wie in (219), bis alles Fluor entwichen, und bestimmt im Rückstande einerseits die Phosphorsäure, andererseits die Oxyde. Kennt man nun das Verhältniss zwischen der Phosphorsäure und den Basen in der untersuchten Verbindung, so lässt sich aus dem Ueberschuss der Basen das entwichene Fluor berechnen, denn ihr Sauerstoff ist demselben äquivalent. — Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass andere Säuren nicht zugegen oder in besonderen Portionen bestimmt sind. 221

γ. Die Substanz ist in Wasser unlöslich und durch Säuren nicht zersetzbar.

Man schmelzt mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure wie in (212) behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die Lösung mit kohlensaurem Ammon und bringt so die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden in Lösung (H. Rose), so dass man jetzt nach (219) oder (220) verfahren kann. 222

4. Fluormetalle von borsauren Salzen.

Man vermischt die Lösung, in der borsaures Alkali neben Fluoralkalimetall vorausgesetzt wird, mit etwas kohlensaurem Natron und versetzt mit essigsaurem Kalk im Ueberschuss. Es entsteht ein Niederschlag, welcher alles Fluor als Fluorcalcium, ferner kohlensauren und etwas borsauren Kalk enthält, der grösste Theil des letzteren ist durch den Ueberchuss 223

des Kalksalzes wieder in Auflösung übergegangen. Man behandelt den Niederschlag zur Bestimmung des darin enthaltenen Fluorcalciums jetzt genau nach §. 138. I. Die kleine Menge der im Niederschlage enthalten gewesenen Borsäure wird hierbei theils verflüchtigt, theils löst sie sich beim Ausziehen der mit Essigsäure eingedampften Masse mit Wasser. — Es ist daher erforderlich, die Menge der Borsäure in einer besonderen Probe nach §. 136. 2. zu bestimmen (A. Stromeyer*).

5. Fluormetalle von Kieselsäure und Silicaten.

Sehr viele natürliche Silicate enthalten Fluormetalle; man hat daher bei Mineraluntersuchungen wohl darauf zu achten, dass man letztere nicht übersieht.

Sind die Fluormetall enthaltenden Silicate durch Säuren zersetzbar (was nur selten der Fall ist) und scheidet man die Kieselsäure nach üblicher Art durch Abdampfen ab, so kann sich alles Fluor verflüchtigen.

a. Methode von Berzelius. Man schmelzt die fein geschlämmte 224
Substanz mit 4 Thln. kohlensaurem Natron ziemlich lange bei starker Rothglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt und wäscht erst mit siedendem Wasser, dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon aus. Man hat in Lösung alles Fluor als Fluornatrium, ferner kohlensaures, kieselsaures und Thonerdenatron. Man versetzt dieselbe mit kohlensaurem Ammon und erhitzt sie damit unter Ersatz des verdunstenden kohlensauren Ammons. Den hierdurch entstehenden Niederschlag von Kieselsäure- und Thonerdehydrat filtrirt man ab und wäscht ihn mit kohlensaurem Ammon aus. Das Filtrat erhitzt man, bis alles kohlensaure Ammon entwichen, und bestimmt das Fluor nach §. 138. — Die beiden Niederschläge zerlegt man, zur Abscheidung der Kieselsäure, mit Salzsäure nach §. 140. II. a.**).

b. Methode von Wöhler. (Dieselbe ist nur anwendbar, wenn die 225
Substanz durch Schwefelsäure leicht zerlegt wird, und wenn die Menge des Fluors gross ist.) Man bringt die Verbindung im höchst fein gepulverten Zustande in einen kleinen Kolben, übergiesst sie mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschliesst den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine kleine Chlorcalciumröhre eingepasst ist, wägt den ganzen Apparat möglichst schnell, erwärmt ihn dann, bis keine Dämpfe von Fluorkiesel ($SiFl_2$) mehr entweichen, entfernt die letzten Antheile des noch im Kölbchen befindlichen Gases mit Hülfe der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust des Apparates gibt die Menge des entwichenen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 91.

**) Durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammon lässt sich alle Kieselsäure aus dem Filtrate entfernen, so dass ein Zusatz von kohlensaurem Zinkoxydammon, wie ihn Berzelius und später Regnault vorschlugen, als überflüssig erscheint (H. Rose).

Fluorkiesels genau an. Man berechnet daraus einmal die Menge des Fluors und dann die Menge des entwichenen Siliciums, damit man dessen Menge, auf Kieselsäure berechnet, der im Rückstande gefundenen zuzählen kann.

6. Fluormetalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben 226
einander. — Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten vorkommen, werden nach (224) zerlegt. Hierbei ist auf eine vollständige Zerlegung der Phosphate nicht immer zu rechnen, indem z. B. phosphorsaurer Kalk durch schmelzende Soda nur partiell zersetzt wird. — Die Auflösung, welche man nach Abscheidung der Kieselsäure und nach Verflüchtigung des kohlensauren Ammons bekommt, enthält — bei Gegenwart von Phosphaten — neben Fluornatrium und kohlensaurem Natron auch phosphorsaures Natron.

Man neutralisirt fast mit Salzsäure, fällt mit Chlorcalcium, filtrirt, 227
trocknet und glüht den aus Fluorcalcium, phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag, behandelt ihn mit überschüssiger Essigsäure, verdampft damit im Wasserbade ganz zur Trockne, bis alle Essigsäure entfernt ist, zieht mit Wasser den aus dem kohlensauren Kalk entstandenen essigsauren Kalk aus und wägt den aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden und nach (219) weiter zu zerlegenden Rückstand. — In dem ursprünglich gebliebenen Rückstande, so wie in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlage bestimmt man die Kieselsäure, den Rest der Phosphorsäure und die Basen.

7. Kieselsäure von allen anderen Säuren.

a. *In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen.*

Man zersetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortgesetzte 228
Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft damit im Wasserbade (nicht bei höherer Temperatur) zur Trockne (§. 140. II. a.), übergiesst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrate. — Bei Gegenwart von Borsäure oder Fluor lässt sich diese Methode nicht anwenden, man wählt daher das in b. angegebene Verfahren. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen bestimmt man die Kohlensäure in einer besonderen Portion.

b. *In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.*

Man schliesst die Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Natron- 229
Kali auf (§. 140. II. b. α.) und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach a. zu verfahren, oder man fällt aus der beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit doppelt-kohlensaurem Am-

mon, filtrirt, bestimmt die anderen Säuren im Filtrate, die Kieselsäure in dem mit dem Rückstande vereinigten Niederschlag, indem man ihn mit Salzsäure behandelt und nach §. 140. II. a. verfährt. — Welche von diesen Methode die passendere ist, hängt von der Natur der Basen und dem Verhältniss, in dem die Kieselsäure zu denselben steht, ab. Bei Anwesenheit von Borsäure oder Fluor kann nur die letzte Methode gewählt werden.

8. Kohlensäure von allen anderen Säuren.

Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren 230
ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust oder durch Bindung des ausgetriebenen Gases geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man entweder in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren, oder man nimmt beide Bestimmungen in einer Portion vor. Man wendet alsdann zweckmässig das S. 367. e. beschriebene Verfahren an und bestimmt die anderen Säuren in der im Zersetzungskolben zurückbleibenden Lösung. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so ist darauf zu achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flusssäure mit der Kohlensäure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinsteinsäure oder Citronensäure, anwenden muss. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Der aus dem kohlensauren Kalk entstandene und ihm entsprechende essigsaure Kalk löst sich, das Fluorcalcium bleibt zurück.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 167.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämmtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung, welche man nach §. 149. d. oder e. ausführen kann. Im ersten Falle ist das Seite 364 Gesagte wohl zu berücksichtigen. 231

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe zuweilen unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so weicht man von dem genannten Verfahren öfters in der Weise ab, dass man erst die betreffende Säure der ersten Gruppe und dann die der zweiten abscheidet. Fehlt es nicht an Substanz, so ist es in der Regel am bequemsten, die verschiedenen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff etc. in besonderen Portionen zu bestimmen. 232

Von den unendlich vielen Combinationen, welche hier vorkommen können, sollen im Folgenden nur die wesentlicheren besprochen werden.

1. Schwefelsäure lässt sich von Chlor, Jod, Brom und Cyan leicht in der Art trennen, dass man sie mit Barytsalz ausfällt; sollen die Säuren der zweiten Gruppe in derselben Portion bestimmt werden, so wendet man salpetersauren oder essigsauren Baryt an. — Die Bestimmung der Schwefelsäure neben Schwefelwasserstoff kann nicht auf diese Weise geschehen, da ein Theil des Schwefels im Schwefelwasserstoff von dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der so entstehende Fehler kann nach meinen Erfahrungen sehr gross sein*). Um ihn zu 233

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 9.

vermeiden, fällt man zuerst den Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Chlorkupfer und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrate, — oder man oxydirt den Schwefelwasserstoff durch Chlor vollständig zu Schwefelsäure und macht alsdann bei der Berechnung der letzteren einen seiner Menge entsprechenden Abzug.

2. Phosphorsäure lässt sich mit salpetersaurer Magnesia und 234
Ammon, nach Zusatz von salpetersaurem Ammon, — Oxalsäure durch salpetersauren Kalk fällen; im Filtrate bestimmt man alsdann Chlor, Brom, Jod etc.

3. Chlor in Silicaten. — Bei der Bestimmung des Chlors in Sili- 235
caten ist Manches zu berücksichtigen. a) Lösen sich dieselben in verdünnter Salpetersäure auf, so fällt man die stark verdünnte Lösung direct mit salpetersaurem Silberoxyd (ohne Erwärmen), entfernt aus dem Filtrate den Silberüberschuss durch verdünnte Salzsäure (ohne Erwärmen) und scheidet dann die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. b) Gelatiniren die Silicate bei Zersetzung mit Salpetersäure, so verdünnt man, lässt absitzen, filtrirt, wäscht die abgeschiedene Kieselsäure aus und verfährt mit dem Filtrat nach a. c) Werden die Silicate durch Salpetersäure nicht zersetzt, so mengt man sie mit kohlensaurem Natron-Kali, befeuchtet die Masse mit Wasser, trocknet sie im Tiegel ein, schmelzt, kocht mit Wasser aus, entfernt die gelöste Kieselsäure mit kohlensaurem Ammon und fällt alsdann, nach Zusatz von Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd (H. Rose).

4. Chlorverbindungen neben Fluorverbindungen. — Sind 236
dieselben in Wasser löslich, so kann man zwar nach (231) verfahren, bequemer ist es aber, das Fluor mit salpetersaurem Kalk und im Filtrate das Chlor mit Silberlösung zu fällen. — Unlösliche Verbindungen schmelzt man mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure.

5. Chlor neben Fluor in Silicaten. — Man verfährt nach (224). 237
Das alkalische Filtrat sättigt man fast mit Salpetersäure, fällt dann mit salpetersaurem Kalk, trennt Fluorcalcium und kohlensauren Kalk nach (230) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

6. Schwefelmetalle in Silicaten. — Lässt sich die Verbindung 238
durch Säuren zersetzen, so behandelt man sie im höchst fein gepulverten Zustande mit von Schwefelsäure ganz freier rauchender Salpetersäure (§. 148. II. 2. a. S. 416) oder mit Salpetersäure von geringerer Concentration in zugeschmolzenen Glasröhren bei 120 bis 150°*). Wenn aller Schwefel oxydirt ist, verdünnt man, filtrirt zuerst die Kieselsäure ab, entfernt einen etwa gelösten Antheil mit kohlensaurem Ammon und bestimmt im Filtrat die erzeugte Schwefelsäure. — Lässt sich dagegen die Verbindung durch Säuren

*) Carius, vergl. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

nicht zerzetzen, so schmelzt man mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate die gelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammon (224) und bestimmt die aus dem Schwefel erzeugte Schwefelsäure in der abermals abfiltrirten Flüssigkeit.

Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze enthalten.

§. 168.

Die nachstehende Methode ist zuerst von G. Werther*) angewendet worden und zwar bei der Untersuchung von Schiesspulverrückständen. 239

Man übergiesst die zu untersuchende Verbindung mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd**) suspendirt ist, und schüttelt in einem verkorkten Gefässe häufig. Das alkalische Schwefelmetall zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) behandelt. Es löst sich das kohlensaure Cadmiumoxyd, während das Schwefelcadmium zurückbleibt. Man oxydirt es mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (Seite 417) und fällt die aus dem Schwefelmetall erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die von dem Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend ($KO,S_2O_2 + AgO,NO_5 = KO,SO_3 + AgS + NO_5$), wird durch Ammon von ersterem Salze befreit, und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber — nach Ansäueren mit Salpetersäure — durch Chlornatrium gefällt. Je 1 Aeq. so erhaltenen Chlorsilbers entspricht 1 Aeq. kohlensaurem Salz***) Das Schwefelsilber löst man in verdünnter kochender Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet hieraus die Menge des unterschwefligsauren Salzes, wobei zu beachten, dass 1 Aeq. AgCl 2 Aeq. Schwefel in unterschwefliger Säure, also 1 Aeq. unterschwefligsaurem Salze (KO, S_2O_2) entspricht.

*) Journ. f. prakt Chem. 55. 22.

**) Um das kohlensaure Cadmiumoxyd frei von Alkali zu erhalten, muss es durch kohlensaures Ammon gefällt werden.

***) Von dem so erhaltenen ist eine dem gefundenen Schwefelmetalle äquivalente Menge abzuziehen ($KS + CdO, CO_2 = CdS + KO, CO_2$).

Aus der vom Schwefelsilber und kohlensaurem Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für einen Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder §. 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

Vergl. auch Analyse der rohen Soda im speciellen Theile.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlor von Brom.

Eine genaue Methode Chlor und Brom in der Art von einander zu trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag 240
aus, trocknet, schmelzt und wägt ihn. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelröhre, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelröhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelröhre einen langsamen Strom trockenes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelröhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten im Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,2203, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200).

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist, dagegen höchst unzuverlässige, wenn Spuren von Brom neben Massen von Chlormetallen bestimmt werden sollen, z. B. in Salzsoolen. — Um nun das Verfahren für solche Fälle brauchbar zu machen, muss man danach trachten, eine Silberverbindung zu erhalten, welche alles Brom, aber nur einen kleinen Theil des Chlors enthält. Dieser Zweck lässt sich auf mehrfache Weise erreichen, wobei es selbstverständlich ist, dass man die Menge des Chlors in der Art findet, dass man eine besondere Portion mit Silberlösung ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlage das gefundene Bromsilber abzieht.

α. Man verdampft die mit kohlensaurem Natron bis zum Vorwalten versetzte und von einem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirte Lösung bis fast zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit heissem absoluten Alkohol, und verdampft die alles Bromalkalimetall und nur einen kleinen Theil des Chloralkalimetalles enthaltende alkoholische Lösung unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, säuert die wässerige Lösung des Rückstandes mit Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung.

β. Nach Fehling*). Man versetzt unter gutem Umschütteln die 241
Lösung kalt mit einer zur völligen Ausfällung ganz unzureichenden Menge Silberlösung, und lässt unter wiederholtem Umschütteln den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Man erhält so einen Niederschlag, der alles Brom enthält, vorausgesetzt, dass eine dem vorhandenen Brom einigermaassen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde.

Fehling gibt folgende Normen:

Bei 0,001 Bromgehalt der Flüssigkeit fällt man mit $1/_5$ bis $1/_6$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung, — bei 0,0001 Brom mit $1/_{10}$, bei 0,00002 mit $1/_{30}$, — bei 0,00001 mit $1/_{60}$.

Der Niederschlag von Chlor-Bromsilber ist sehr gut auszuwaschen, ehe man ihn trocknet, glüht und wägt. Die Behandlung mit Chlor geschieht wie oben angegeben.

γ. Marchand**) hat die Fehling'sche Methode etwas modificirt. 242
Er reducirt das durch fractionirte Fällung erhaltene Chlor-Bromsilber mit Zink, zersetzt die Auflösung des Chlor- und Bromzinks durch kohlensaures Natron, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (wobei sich alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium löst), verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt nun wiederum mit Silberlösung und unterwirft einen Theil des so erhaltenen Niederschlages, nachdem derselbe gewogen worden ist, der Behandlung mit Chlor.

δ. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche Chlormetalle und etwas Brommetall enthält, mit Salzsäure und Braunstein in einem Destillir-

*) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.
**) Journ. f. prakt. Chem. 47. 363.

kolben vorsichtig, so geht erst alles Brom und dann erst Chlor über. Mohr*) gründet auf diese Thatsache folgende Methode zur Concentration des Broms. Man destillirt wie angegeben und leitet die Dämpfe durch eine doppelt gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes, wässeriges Ammon enthält. In der Flasche bilden sich dicke Nebel, welche allmählich die ganze Flasche erfüllen. Aus der ersten Flasche leitet man die überschüssigen Dämpfe in eine zweite mit engem Halse, welche ammoniakhaltiges Wasser enthält. Beide Flaschen sind so gross zu nehmen, dass keine Dämpfe entweichen können. Sobald alles Brom entwickelt ist, was man an der Farbe des Luftraums in der Kochflasche und den Röhren deutlich sieht, lüftet man den Stopfen der Kochflasche, damit keine Bromammoniumnebel zurücktreten. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flaschen zusammen. Die Flüssigkeit enthält alles Brom neben relativ wenig Chlor.

b. Anstatt das Chlor-Bromsilber nach a. im Chlorstrome zu behan- 243
deln, kann man es auch im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Nachdem dessen Gewicht aufs Genaueste bestimmt ist, berechnet man die ihm äquivalente Menge Chlorsilber, zieht von dieser das der Reduction ausgesetzte Chlor-Bromsilber ab und erfährt so wiederum die in a. als Ausgangspunkt der Berechnung benutzte Differenz (Wackenroder). Man ersieht, dass man eine und dieselbe Menge Chlor-Bromsilber erst nach a. und dann zur Controle nach b. behandeln kann. Die im ersten Versuch erhaltene und die aus dem zweiten berechnete Differenz zwischen dem Chlor-Bromsilber und dem ihm äquivalenten Quantum Chlorsilber müssen gleich sein.

c. Fr. Mohr**) empfiehlt, das Brom nebst einem Theile des Chlors 244
mit einer bekannten Menge Silber auszufällen und dann den Niederschlag von Chlor-Bromsilber zu wägen. Man ersieht, dass man dann wieder dieselben Grundlagen der Berechnung hat, wie in b. Die zum Fällen bestimmte bekannte Silbermenge wägt man entweder direct ab und löst sie in Salpetersäure, oder man setzt sie in Form einer titrirten Silberlösung zu. — Dies Verfahren ist bequemer als das in a. angegebene, für eben so genau halte ich es dagegen, namentlich bei kleinen Brommengen, nicht. Es setzt voraus, dass man aus einer gewogenen Silbermenge die absolut richtige Menge Chlorsilber erhält, und diese Voraussetzung kann sich in der Praxis nicht bestätigen. Fehler von Milligrammen werden nicht zu vermeiden sein, man wird also aus der Differenz Brom berechnen, auch wenn gar kein solches zugegen ist. So leicht und in gleichem Maasse irrt man sich bei der in a. angeführten Methode nicht. Man kann sich vielmehr ohne Mühe überzeugen, dass, wenn man reines Chlorsilber in einem leichten Kugelrohre vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, solches sein Gewicht nicht verändert, und ein Fehler

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 80.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 76.

von $^1/_2$ Milligrm. kann hierbei schon mit mehr Recht getadelt werden, als ein Fehler von 2 Milligrm. bei Ueberführung von 2 oder 3 Grm. Silber in Chlorsilber, namentlich wenn auch noch ein Filter ins Spiel kommt, wie dies bei partieller Fällung, bei welcher sich bekanntlich der Niederschlag weniger gut absetzt, nicht wohl zu vermeiden ist.

d. Als eine Modification dieser Methode erscheint die von Pisani*) 245
vorgeschlagene, wonach man eine bekannte Menge Silberlösung in kleinem Ueberschuss zufügt, abfiltrirt und im Filtrate das Silber mit Jodstärke bestimmt (S. 256). Der Niederschlag wird wie in c. gewogen. Diese Methode schliesst die partielle Fällung aus.

e. Man bestimmt in einer Portion Chlor + Brom (durch Fällung 246
mit Silberlösung) gewichts- oder maassanalytisch, in einer zweiten den Gehalt an Brom volumetrisch (§. 143. I. b. oder c.) oder auch colorimetrisch (§. 143. I. d.) und berechnet das Chlor aus der Differenz. Diese Methode empfiehlt sich zu rascher Untersuchung von Mutterlaugen.

2. Chlor von Jod.

a. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladium- 247
oxydul und bestimmt das Palladiumjodür nach §. 145. I. b. Aus dem Filtrate entfernt man den Ueberschuss des Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, zerstört den Schwefelwasserstoffüberschuss durch schwefelsaure Eisenoxydlösung und fällt endlich das Chlor mit Silberlösung. — Einfacher ist es in der Regel, in einer Portion das Jod genau nach §. 145. I. b. mit Palladiumchlorür, in einer zweiten Chlor und Jod mit Silberlösung zu fällen und das Chlor aus der Differenz zu berechnen. Hat man salpetersaure Palladiumlösung nicht vorräthig, und müssen Chlor und Jod in einer Portion bestimmt werden, so kann man auch eine gemessene Menge Palladiumchlorürlösung zusetzen, in einer zweiten gleichgrossen den Chlorgehalt derselben bestimmen und diesen später in Abzug bringen. — Die Resultate dieser Trennung sind genau. In Flüssigkeiten, welche sehr viel alkalische Chlormetalle und wenig Jodalkalimetalle enthalten (wie solche besonders oft vorkommen), concentrirt man das Jodmetall, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

b. Man verfährt genau wie bei der indirecten Bestimmung des Broms 248
neben Chlor (240). Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlages beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,567, gibt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Auch die in (243), (244) und (245) angegebenen Methoden lassen sich anwenden. Diese Methoden liefern bei Bestimmung des Jods neben Chlor noch genauere Resultate als bei Brom

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

und Chlor, weil die Differenz der Aequivalente bei Jod und Chlor weit grösser ist als bei Brom und Chlor.

c. Man fügt zu der Lösung, welche Chlormetall und Jodmetall ent- 249
hält, $^1/_2$ CC. titrirter Jodstärkelösung (S. 256) und lässt titrirte Zehntel-Silberlösung (S. 380) unter Umrühren eintropfen, bis die Jodstärke entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht (wenn man die besonders zu bestimmende kleine Menge abzieht, die zur Entfärbung des $^1/_2$ CC. Jodstärkelösung an und für sich erforderlich ist) genau dem Gehalte an Jod, denn die Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors. — Um nun auch das Chlor zu bestimmen, setzt man aufs Neue Silberlösung zu bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate den vorhandenen Silberüberschuss mit Jodstärke (S. 256). Zieht man die dem $^1/_2$ CC. Jodstärke und dem vorhandenen Jod entsprechende, sowie die noch überschüssige Menge der Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten ab, so ergibt sich die dem Chlor entsprechende. Die Bestimmung zeichnet sich durch rache Ausführung und genaue Resultate aus (Pisani*). Vergleiche auch Analytische Belege Nro. 102.

Die folgenden Methoden eignen sich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Jodmetall neben grossen Mengen von Chlormetall zu bestimmen.

d. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung 250
von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch von rother rauchender Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt tüchtig, trennt den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Decantiren von der das Chlor (und Brom) enthaltenden Flüssigkeit und schüttelt die abgegossene nochmals mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem der Jod enthaltende Schwefelkohlenstoff durch Decantiren und Abgiessen des Wassers durch ein Filter gewaschen worden ist, kann man das darin enthaltene Jod in zweierlei Art bestimmen:

α. Man fügt zu dem in einem Stöpselglase befindlichen, mit Wasser überschichteten violett gefärbten Schwefelkohlenstoff eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, indem man, zuletzt nach Zusatz von je zwei Tropfen, umschüttelt. Die violette Färbung verschwindet mehr und mehr, zuletzt ganz. Der Endpunkt ist leicht mit voller Sicherheit zu treffen. Bestimmt man andererseits den Wirkungswerth der Lösung des unterschwefligsauren Natrons, indem man einige Cubikcentimeter einer Jodlösung von bekanntem Gehalt mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und dann das unterschwefligsaure Natron bis zur Entfärbung zusetzt, so hat man alle Anhaltspunkte zur Berechnung. Resultate gut.

β. Man fügt zu dem in einem Stöpselglase enthaltenen, mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff tropfenweise und unter Umschütteln verdünntes (nicht titrirtes) Chlorwasser, bis eben die Färbung verschwunden und somit alles Jod in JCl_5 verwandelt ist. Man trennt die Lösung von

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

dem Schwefelkohlenstoff, fügt Jodkaliumlösung in genügendem Ueberschuss zu und bestimmt das frei werdende Jod nach §. 146. 3. — 6 Thle. des so gefundenen entsprechen 1 Thl. ursprünglich vorhandenen Jods. — Will man das Abgiessen vom Schwefelkohlenstoff und das Auswaschen desselben vermeiden, so bringe man die mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzte Flüssigkeit in einen nicht zu weiten Messcylinder, notire das Volumen der Lösung des Fünffach-Chlorjods (nach Abzug des Schwefelkohlenstoffs) und operire alsdann mit einem mit der Pipette herausgenommenen Theile nach Angabe. Resultate gut.

Anstatt des Schwefelkohlenstoffs wendet Moride*) Benzol, Roger**) Chloroform an, und anstatt der Untersalpetersäure benutzt der Letztere zum Freimachen des Jods die hierzu von v. Liebig früher vorgeschlagene Jodsäure, welche in verdünnter Lösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit gesetzt wird. Dass alsdann nur $^5/_6$ des gefundenen Jods dem vorhanden gewesenen Jodkalimetall angehören, ergibt sich aus der Gleichung $5\,HJ + JO_5 = 5\,HO + J_6$.

Das Chlor bestimmt man bei diesem Verfahren entweder in der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, oder aber mit grösserer Genauigkeit, indem man in einer besonderen Portion Chlor + Jod mit Silber bestimmt und das dem gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Chlor-Jodsilber abzieht.

e. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt Chlor + 251
Jod, in einer zweiten ermittelt man die Menge des Jods volumetrisch (§. 145. I. d. oder e.) und berechnet das Chlor aus der Differenz.

f. Zu technischen Zwecken eignet sich auch folgende Methode, welche 252
von Wallace und Lamont***) zur Bestimmung des Jodgehaltes im Kelp empfohlen worden ist. Die Kelplauge wird mit Salpetersäure fast neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen. Man behandelt mit Wasser, filtrirt, setzt salpetersaures Silberoxyd zu, bis der Niederschlag vollkommen weiss erscheint, wäscht denselben aus, digerirt ihn mit starkem wässerigen Ammoniak und wägt das ungelöst bleibende Jodsilber. Dem Gewichte desselben wird schliesslich die Menge zugerechnet, welche in die Ammoniaklösung übergeht; sie beträgt $^1/_{2493}$ des angewandten wässerigen Ammoniaks von 0,89 specif. Gewicht.

Vergleiche endlich auch (255).

3. Chlor, Brom und Jod von einander.

a. Man bestimmt in einer Portion durch Fällen mit Silberlösung 253
alle drei zusammen, eine zweite fällt man zum Behufe der Jodbestimmung mit Chlorpalladium in möglichst geringem Ueberschuss. Die davon ab-

*) Compt. rend. 35. 789; Journ. für prakt. Chem. 58. 317.
**) Journ. de pharm. 37. 410.
***) Chem. Gaz. 1859. 137.

filtrirte Flüssigkeit befreit man erst durch Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff, fällt Chlor + Brom gemeinschaftlich, ganz oder fractionirt, durch Silberlösung und bestimmt das Brom nach §. 169. 1.

Bei grossen Chlor- und kleinen Brommengen kann man das Jod auch durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen (denn in dem Falle kann man sicher sein, dass kein Palladiumbromür mit niederfällt) und mit dem Filtrate verfahren wie in a.

Diese Methoden liefern genaue Resultate, lassen sich aber nur anwenden, wenn die Menge des anwesenden Jodmetalls schon etwas bedeutender ist.

b. Man entfernt das Jod aus der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff 254
oder Chloroform wie in (250), wendet aber, um sicher zu sein, dass kein Brom in Freiheit gesetzt wird, nach der Angabe von Grange*), salpetersäurefreie Untersalpetersäure**) an. In der vom Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit bestimmt man Chlor und Brom nach §. 169. 1., in jenem aber das Jod nach (250). Diese Methode empfiehlt sich namentlich zur Abscheidung kleiner Jodmengen und ergänzt also in dieser Beziehung die in (253) angeführte aufs Beste.

c. Auf die Thatsache, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Brom- 255
kaliumlösung in Bromsilber und frisch gefälltes Brom- und Chlorsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt werden, gründet F. Field***) das folgende Verfahren zur Bestimmung der drei in einer Lösung vorhandenen, an Metalle gebundenen Halogene. Man bringt drei abgewogene gleiche Theile der Substanz in drei Stöpselflaschen, fügt ungefähr 30 CC. Wasser und überschüssige Silberlösung zu, schüttelt heftig und wäscht die Niederschläge I., II. und III. mit heissem Wasser vollkommen aus. I. wird alsdann getrocknet und gewogen, das Gewicht stellt die Summe des Chlor-, Brom-, Jodsilbers dar, — II. wird mit Bromkalium- und III. mit Jodkalium-Lösung 10 Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt, nicht in zu grossem Ueberschuss und ohne Erwärmen angewandt werden, weil sie sonst merkliche Theile der Silbersalze lösen. Nachdem II. ausgewaschen, geglüht und gewogen, stellt er ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber dar, III. endlich ist reines Jodsilber. Die Berechnung ist folgende:

α. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Broms und Chlors (= 44,58) verhält sich zum Aequivalent des Chlorsilbers (= 143,43) wie die Differenz zwischen den Gewichten von I. und II. zu dem in I. enthaltenen Chlorsilber.

*) Compt. rend. 33. 627; Journ. f. prakt. Chem. 55. 167.

**) Durch stärkeres Glühen von bereits schwach geglühtem salpetersauren Bleioxyd zu erhalten.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 10. Nro. 39. 234; Journ. f. prakt. Chem. 73. 404; ferner Chem. News II. 325.

β. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Jods und Broms (= 47) verhält sich zum Aequivalent des Bromsilber (= 187,97) wie die Differenz zwischen II. und III. zum Gehalt an Bromsilber in II. Zieht man nun das gefundene Bromsilber ab vom Gewicht des Niederschlags II, so erhält man den Gehalt an Jodsilber.

γ. Subtrahirt man endlich das in α. gefundene Chlorsilber sammt dem in β. gefundenen Jodsilber von dem Niederschlage I., so erhält man das Gewicht des Bromsilbers. Die Methode ist in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse, sie eignet sich zur Anwendung nur dann, wenn alle drei Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind. Field erhielt ziemlich befriedigende Resultate.

d. Man bestimmt in einer Portion das Chlor, Brom und Jod zusammen, indem man sie mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. In dem gewogenen Niederschlage bestimmt man die Silbermenge nach (243). Statt dessen kann man auch eine bekannte Menge Silberlösung in geringem Ueberschuss zusetzen und nach dem Abfiltriren den kleinen Ueberschuss mit Jodstärke bestimmen (245). 256

Man ermittelt ferner den Jodgehalt allein nach dem sogleich zu beschreibenden Dupré'schen Verfahren, berechnet die dem gefundenen Jod äquivalente Menge Jodsilber und Silber, zieht ersteres von dem Jod-Brom-Chlorsilber, letzteres von der darin enthaltenen bekannten Silbermenge ab und erfährt so die Summe des Chlor- und Bromsilbers einerseits, die darin enthaltene Silbermenge andererseits, d. h. die zur Berechnung des Chlors und Broms nöthigen Anhaltspunkte (243).

Was die Bestimmung des Jods neben Brommetallen betrifft, so fanden A. und F. Dupré, dass, wenn eine etwas Jodmetall enthaltende Lösung auf 1500 Thle. Wasser 1 Thl. Bromkalium oder mehr enthält, bei Zusatz von Chlorwasser Einfach-Bromjod (J Br) entsteht, enthält sie weniger Bromkalium, so bilden sich neben J Br höhere Bromstufen in veränderlichen Verhältnissen. Steigert man aber die Verdünnung bis zu der Grenze, dass ungefähr 13000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Brommetall vorhanden sind, so bildet sich nur Fünffach-Bromjod ($J Br_5$). War das Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, so gibt sich der Uebergang in J Br nur durch einen Uebergang des Violetten in die gelbbraune Färbung des Zirkons zu erkennen, während der des Jods in $J Br_5$ sich durch den Uebergang des Violetten in Weiss auszeichnet.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse prüft man zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit, ob bei ihr — wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff und allmählich zugesetztem Chlorwasser behandelt — jener scharfe Uebergang von Violett in Weiss erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so verdünnt man sie, bis der Zweck erreicht ist, vermehrt der Sicherheit wegen den Wasserzusatz noch um die Hälfte und operirt alsdann nach §. 145. I. d. α. oder β. — Die so von A. und F. Dupré gewonnenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. — Auch diese Methode eignet sich hauptsächlich zur Bestimmung kleiner Jodmengen in Laugen,

welche grössere Mengen von Chlormetallen und nicht zu geringe von Brommetallen enthalten. Sind letztere zu klein, so kann die indirecte Methode, welche der Brombestimmung zu Grunde liegt, genaue Resultate nicht liefern. — Zur directen Brombestimmung kann man auch, nachdem durch Zusatz genügenden Chlorwassers die violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwunden und JCl_5, beziehungsweise JBr_5 gebildet ist (6 Aeq. Chlor = 1 Aeq. Jod), weiteres Chlorwasser zusetzen, bis alles Brom in BrCl verwandelt ist. 2 Aeq. des weiter verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Brom (A. Reimann). Die Einzelnheiten siehe §. 143. I. b. Zur Erklärung wähle ich den Fall, in welchem auf 1 Aeq. KJ 5 Aeq. KBr vorhanden sind. $KJ + 5\,KBr + 6\,Cl = 6\,KCl + JBr_5$, — und $JBr_5 + 10\,Cl = JCl_5 + 5\,BrCl$.

e. Man verfährt im Allgemeinen wie in d., bestimmt aber das Jod nach der in (249) angeführten Methode von Pisani. Diese Methode ist ebenfalls, namentlich aber bei Gegenwart grösserer Jodmengen, zu empfehlen. Die Anwesenheit von Brommetall beeinträchtigt die Genauigkeit der Jodbestimmung nicht (Analytische Belege, Nr. 103). 257

4. Analyse chlorhaltigen Jods.

a. Man löst eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter schwefliger Säure, fällt mit Silberlösung, digerirt die Fällung zur Entfernung des möglicher Weise mit niedergeschlagenen schwefligsauren Silberoxyds mit Salpetersäure und bestimmt alsdann das Gewicht des Silberniederschlages. Die Berechnung des Jods und Chlors geschieht nach folgenden Formeln, worin A die angewandte Jodmenge, x das darin enthaltene Jod, y das darin enthaltene Chlor und B das gefundene Chlor-Jodsilber: 258

$$x + y = A \text{ und}$$
$$\frac{Ag + J}{J}x + \frac{Ag + Cl}{Cl}y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = 1{,}851$$

und

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = 4{,}045,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1{,}851\,A}{2{,}194}.$$

b. Befindet sich freies Chlor und freies Jod in Lösung, so bestimmt man in einer Portion, nach Erwärmen mit schwefliger Säure, das Jod als Jodpalladium (§. 145. I. b.), eine zweite behandelt man nach §. 146. 1. Zieht man von dem scheinbaren Jodgehalte, den die letzte Bestimmung ergab, den aus dem Palladium berechneten wirklichen ab, so erhält man als Differenz die dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Jod. 259

5. Analyse chlorhaltigen Broms.

a. Man verfährt genau wie in (258). Das Brom ist in einem Glas- 260
kügelchen abzuwägen. Ist A gleich dem geprüften Brom, B gleich dem Brom-Chlorsilber, x gleich dem in A enthaltenen Brom und y gleich dem darin enthaltenen Chlor, so erhält man folgende Gleichungen zur Berechnung:

$$x + y = A$$

und

$$y = \frac{B - 2{,}35\,A}{1{,}695}.$$

b. Man bringt das abgewogene wasserfreie Brom mit überschüssi- 261
ger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt nach §. 146. 1. das abgeschiedene Jod.

Aus diesen Daten findet man durch folgende Gleichungen die Mengen des Broms und Chlors.

A sei das abgewogene Brom, j das gefundene Jod, y das in A enthaltene Chlor, x das darin enthaltene Brom:

$$x + y = A$$

$$y = \frac{j - 1{,}5866\,A}{1{,}991}.$$

Bunsen, von welchem die in 4. und 5. angegebenen Methoden herrühren, hat ihre Genauigkeit durch Belege erwiesen*).

6. Cyan von Chlor, Brom, Jod.

a. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sam- 262
melt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt; alsdann bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Methode der Elementaranalyse organischer Körper. Das Chlor, Brom oder Jod ergibt sich aus der Differenz.

b. Man fällt mit Silberlösung wie in a., trocknet bei 100° C., wägt, 263
erhitzt den Silberniederschlag, oder einen aliquoten Theil desselben, im Porzellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum vollständigen Schmelzen, reducirt denselben dann nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch Zink, filtrirt die Lösung vom metallischen Silber und Paracyansilber ab und bestimmt darin das Chlor, Jod oder Brom nach gewöhnlicher Art durch Silberlösung. Die Differenz der Silberniederschläge ist gleich dem Cyansilber. Neubauer und Kerner**) erhielten in dieser Weise sehr genaue Resultate.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 86. 274. 276.
**) Annal. der Chem. u. Pharm. 101. 344.

c. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt den Niederschlag im Ganzen, in einer zweiten ermittelt man das Cyan volumetrisch (§. 147. I. b. oder c.). 264

7. Ferro- oder Ferridcyan von Chlorwasserstoff. — Soll etwa Ferrocyan- oder Ferridcyankalium, denen ein Chloralkalimetall beigemischt ist, analysirt werden, so bestimmt man in einer Portion das Ferro- oder Ferridcyan nach §. 147. II. g., eine zweite säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung, wäscht den Niederschlag aus, schmelzt ihn mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chlor nach §. 141. 265

8. Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff. — Trennt man beide, wie dies früher oft vorgeschlagen wurde, durch ein Metallsalz, so erhält man leicht falsche Resultate, weil sich mit dem Schwefelmetall Chlormetall niederschlagen kann. Man fällt daher beide als Silberverbindungen und bestimmt in einer abgewogenen Menge des bei 100°C. getrockneten Niederschlages den Schwefel, wenn man es — wie dies gewöhnlich der Fall sein wird — nicht vorzieht, in einer Portion der Lösung den Schwefelwasserstoff nach §. 148. I. a. b. oder c., in einer anderen Schwefel + Chlor in Form der Silberverbindungen zu bestimmen. Wendet man zum Behufe der Schwefelwasserstoffbestimmung eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd an, so kann man nach Abfiltriren des Schwefelsilbers das Chlor direct als Chlorsilber bestimmen, indem man Salpetersäure und wenn erforderlich noch neutrale Silberlösung zusetzt. — Soll Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung weggeschafft werden, damit in derselben ein Gehalt an Chlor durch Silber direct bestimmbar wird, so setzt man, nach H. Rose, am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man, wenn er sich abgesetzt hat, abfiltrirt. 266

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 170.

a. Enthält eine Flüssigkeit Salpetersäure oder Chlorsäure neben einer anderen freien Säure und ist dieselbe frei von Basen, so kann man in einer Portion die Gesammtmenge freier Säure acidimetrisch (s. specieller Theil), dann in einer zweiten die andere Säure bestimmen, und aus der Differenz die Menge der Salpetersäure oder Chlorsäure berechnen. 267

b. Hat man mit Salzgemengen zu thun, so bestimmt man in einer Portion die Salpetersäure oder Chlorsäure volumetrisch (§. 149. II. d. α. oder β, oder II. e. und §. 150), oder auch, was die Salpetersäure betrifft, nach (§. 149. II. a. β.), in einer zweiten die andere Säure. Dass hierbei stets überlegt werden muss, ob keine Substanzen zugegen sind, welche die Anwendung der genannten Methoden unsicher machen, bedarf kaum der Erwähnung. 268

c. Von denjenigen Chlormetallen, deren entsprechende dreibasisch phosphorsaure Salze unlöslich sind, lassen sich chlorsaure und salpetersaure Salze auch auf die Art trennen, dass man die Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem dreibasisch phosphorsauren Silberoxyd digerirt und kocht. Es setzen sich hierdurch die Chlormetalle in der Art um, dass Chlorsilber und phosphorsaures Salz entstehen, welche sich mit dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd abscheiden, während die chlorsauren und salpetersauren Salze gelöst bleiben (Chenevix, Lassaigne*). 269

d. Hat man ein chlorsaures Alkali neben einem Chlormetall, so kann man auch einen Theil der ungeglühten, sodann einen anderen der vorsichtig geglühten Verbindung in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällen und aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Quantität der Chlorsäure berechnen; oder man bestimmt in einer Portion den Gehalt an Chlor mittelst Silberlösung geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Reduction der Chlorsäure durch nascirenden Wasserstoff (§. 150. II. c.). 270

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffendenfalls damit begnügen müssen, in einer Portion beide Säuren zusammen zu bestimmen, was am besten nach der Methode gelingt, welche für Salpetersäure in §. 149. II. d. β. (Seite 426), für Chlorsäure §. 150. II. b. (Seite 432) beschrieben ist. In einer zweiten Portion bestimmt man alsdann die Chlorsäure, indem man mit überschüssigem kohlensauren Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur vollständigen Umwandlung des chlorsauren Salzes in Chlormetall schmelzt und darin schliesslich den Chlorgehalt bestimmt. 1 Aeq. daraus erhaltenes Chlorsilber entspricht, vorausgesetzt dass kein Chlormetall von Anfang an vorhanden war, einem Aequivalent Chlorsäure. 271

*) Journ. de pharm. 16. 289. — **) Pharm. Centralbl. 1850. 121.

Sechster Abschnitt.

Elementaranalyse organischer Körper.

§. 171.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmässig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die grössere Menge drei: in der Regel

C, H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C, H, O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C, H, O, N u. S;

und einige wenige sechs:

C, H, O, N, S u. P.

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die ausser den genannten Elementen noch andere enthalten; — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom, andere, die Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin, Eisen, Kobalt etc. enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind, entferntere Bestandtheile organischer Verbindungen (Bestandtheile organischer Radicale) zu werden.

Mit diesen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, in denen organische Säuren mit unorganischen Basen oder organische Basen mit unorganischen Säuren zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigt sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, kieselsaures Aethyloxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand.

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heisst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannigfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: Elementaranalyse organischer Körper.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäss mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente zu isoliren oder in — ihrer Zusammensetzung nach — bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte oder Volumen der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliessen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte zu verwandeln, so ist die Elementaranalyse organischer Körper in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche, und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Elementaranalyse die Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreicht hat; denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesserung weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sache im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermittelt wurde.

Bei der Elementaranalyse organischer Körper kann man entweder bloss den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemente kennen zu lernen — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Werth als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen zu lernen —, oder man will nicht nur die relative Anzahl der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wieviel

Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Den letzteren Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man **Elementaranalyse der organischen Körper im engeren Sinne** nennen, die Gesammtheit der anderen: **Aequivalentbestimmung der organischen Körper.**

Das Gelingen einer Elementaranalyse organischer Körper ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermaassen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Modificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen auf die darin enthaltenen Elemente.

§. 172.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. *Prüfung auf Stickstoff.*

Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekannten Geruch gesengter

Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede weitere Prüfung überflüssig, im anderen Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem Kalihydrat oder mit Natronkalk (§. 66. 4.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas grössere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

b. Lassaigne hat ein anderes Mittel vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, dass, wenn man Kalium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermaassen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen allen Kaliums mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit zwei Tropfen einer etwas Oxyd enthaltenden Eisenvitriollösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die erste ist die gewöhnlichere und genügt fast in allen Fällen; die letztere gelingt bei sauerstoffhaltigen Alkaloiden (Morphium, Brucin) weniger gut.

c. In denjenigen organischen Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich der Stickstoffgehalt nach den in a. und b. angegebenen Methoden nicht sicher nachweisen, wohl aber dadurch leicht erkennen, dass diese Substanzen, in einer Röhre erhitzt, oft unter Verpuffen, rothe, saure, Jodamylumpapier bläuende Dämpfe ausgeben.

2. *Prüfung auf Schwefel.*

a. Feste Substanzen schmelzt man mit etwa 12 Thln. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Salpeter, oder man mengt sie innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangenem Ansäuern mit Salzsäure, mit Baryt.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit schwefelsäurefreier rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von reiner Salpetersäure und chlor-

saurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie in a.

c. Da die in a und b. angegebenen Methoden nur über die Anwesenheit des Schwefels im Allgemeinen belehren, ohne Aufschluss darüber zu geben, in welchem Zustande derselbe vorhanden ist, so führe ich nachstehend noch einige Methoden an, welche nur den Schwefel erkennen lassen, welcher in nicht oxydirtem Zustande in organischen Verbindungen enthalten ist.

Fig. 85.



Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in den kleinen Kolben *A*, Fig. 85, giesst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Schwefelsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein Paar Tropfen kohlensauren Ammons betupft ist, sich bräunt. Dass bei der beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliessen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Anstatt auf die beschriebene Weise kann man das entstandene Schwefelkalium auch mittelst eines blanken Silberbleches, mittelst Nitroprussidnatriums oder in der Art entdecken, dass man die verdünnte Lösung mit Salzsäure eben ansäuert und dann einige Tropfen einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium zufügt. (Siehe meine Anleitung zur qualit. Analyse, bei Schwefelwasserstoff.)

3. *Prüfung auf Phosphor.*

Man verfährt wie bei Schwefel unter a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron, oder mittelst molybdänsauren Ammons (vergl. qualit. Analyse). Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grösstentheils durch Verdampfen.

4. *Prüfung auf unorganische Substanzen.*

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden. — Dass auf diese Weise flüchtige Metalle in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Arsen im Kakodyl, nicht entdeckt werden können, versteht sich von selbst.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man

sonst die gröbsten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4NH_7O_{10}$ aufgestellt und in dem man später einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat. Vorprüfungen organischer Körper auf Chlor, Brom und Jod sind in der Regel nicht nöthig, weil sie in von der Natur gebotenen Körpern nicht vorkommen, und weil man bei durch Einwirkung der Halogene künstlich erzeugten organischen Verbindungen von ihrer Gegenwart meistens auch ohne weitere Prüfung überzeugt sein kann. Will man sich übrigens durch eine qualitative Untersuchung vergewissern, so muss man dieselben Methoden befolgen, die wir bei der quantitativen Bestimmung beschreiben werden.

II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente.

§. 173.

Es ist nicht mein Zweck, eine Geschichte der Entwickelung und Ausbildung der Elementaranalyse organischer Körper zu geben; ich unterlasse es daher, sämmtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und hebe nur die heraus, die als die vorzüglichsten zu bezeichnen sind. Ich werde dabei die leichter ausführbaren Methoden, an welchen die Elementaranalyse erlernt zu werden pflegt, ganz speciell, die anderen etwas kürzer behandeln, weil Jeder, der letztere auszuführen unternimmt, mit den allgemeinen Manipulationen der Elementaranalyse nothwendigerweise schon vertraut sein muss.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmässigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so mache ich besonders darauf aufmerksam, dass auf beide Theile gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche der bedeutendsten Chemiker sind.

Es gilt nun über das umfangreiche Gebiet zunächst einen klaren Ueberblick zu gewinnen, und ich schicke deshalb den Inhalt der Paragraphen voraus, in denen die Lehre von der Elementaranalyse organischer Körper abgehandelt werden soll.

A. Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Substanzen.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige. Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. v. Liebig's Verfahren, §. 174.

2. Bunsen's Modification, §. 175.

β. Schwer verbrennliche, nicht flüchtige.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (und saurem chromsauren Kali), §. 176.

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali, §. 177.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff, §. 178.

γ. Flüchtige oder solche, welche bei 100⁰ eine Veränderung erleiden, §. 179.

b. Flüssige Körper.

α. Flüchtige, §. 180.

β. Nicht flüchtige, §. 181.

Anhang zu A. (zu §. 174 bis 182), §. 182.

1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.

2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.

B. Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

a. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen, §. 183.

b. Bestimmung des Stickstoffs.

α. Aus dem Volum.

1. Relative Methode, §. 184.

aa. Nach v. Liebig.

bb. Nach Bunsen.

cc. Nach Marchand und Gottlieb.

2. Absolute Stickstoffbestimmung, §. 185.

aa. Nach Dumas.

bb. Nach Simpson.

β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak, nach Varrentrapp und Will, §. 186.

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot, §. 187.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, §. 188.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen, §. 189.

E. Analyse von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen, §. 190.

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, §. 191.

Anhang zu §. 174 bis 192.

Verfahren von Cloëz zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie auch des Stickstoffs in organischen Verbindungen jeder Art, §. 192.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von v. Liebig aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff; ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus*).

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.), oder es geschieht auf Kosten von freiem und gebundenem Sauerstoff zugleich.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsteinsäure, überhaupt bei weitem die meisten der hierher gehörigen Körper).

Verbrennung mit Kupferoxyd

1. v. Liebig's Verfahren.

§. 174.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

*) Die in Vorschlag gekommenen Methoden, den Sauerstoff in organischen Körpern direct zu bestimmen, haben bis jetzt auf die Elementaranalyse organischer Körper noch keinen erheblichen Einfluss ausgeübt; sie sollen in §. 182. 2. besprochen werden.

1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 26.

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 4 bis 5 Centimeter langes, etwa 1 Centimeter weites, vollkommen trockenes Glasröhrchen, dessen Gewicht man etwa auf 1 Centigramm genau kennen muss (Fig. 86). Es wird bis zur Ausführung der Analyse am besten zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt. Auf der Wage stellt man es zweckmässig in einen kleinen Fuss von Weissblech (Fig. 87).

Fig. 86.

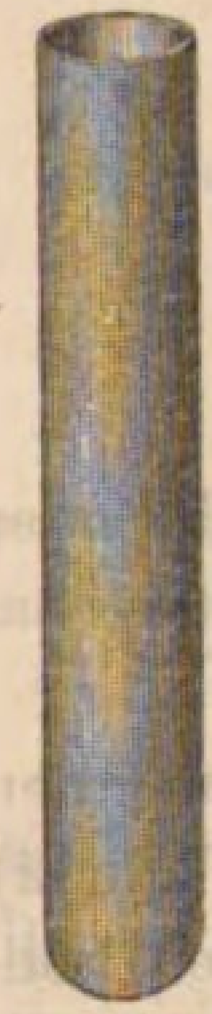
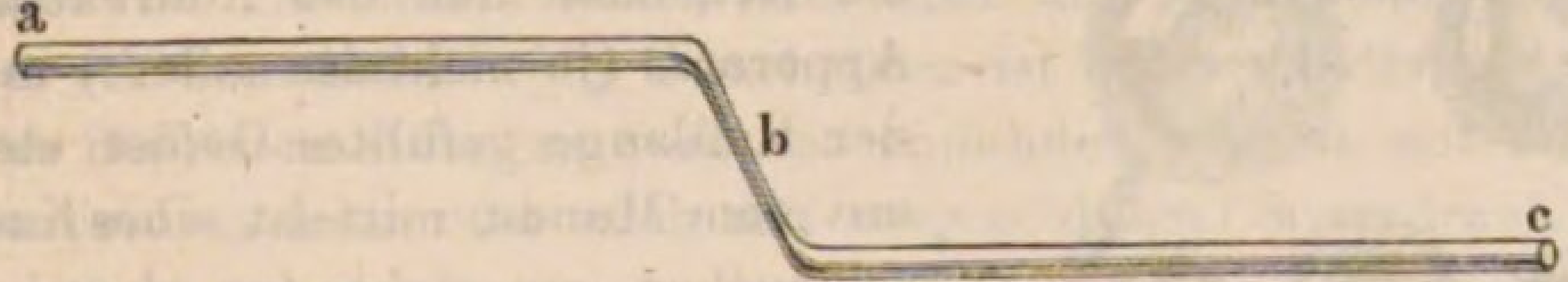


Fig. 87.



3. Das Verbrennungsrohr. Man wählt eine etwa 90 Cm. lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 12 bis 14 Mm. Durchmesser im Lichten hat und etwa 2 Mm. dick im Glase ist, erweicht sie in der Mitte vor der Glasbläserlampe, zieht sie in folgender Weise aus und zuletzt bei *b* (Fig. 88) von einander. Man lässt alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich etwas verdicken, schmelzt zuletzt die scharfen Ränder bei *a* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr

Fig. 88.



zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 89, nicht aber so, wie es Fig. 90 zeigt, sowie dass die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder

Fig. 89.

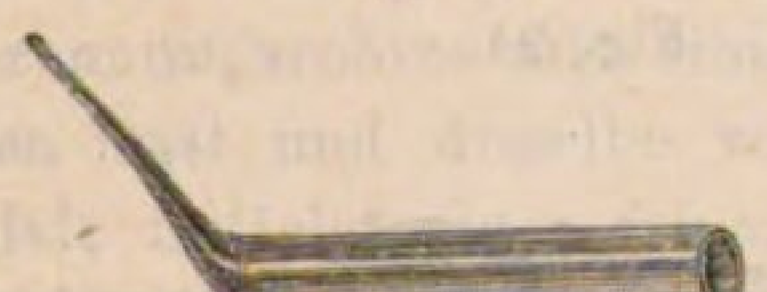


Fig. 90.

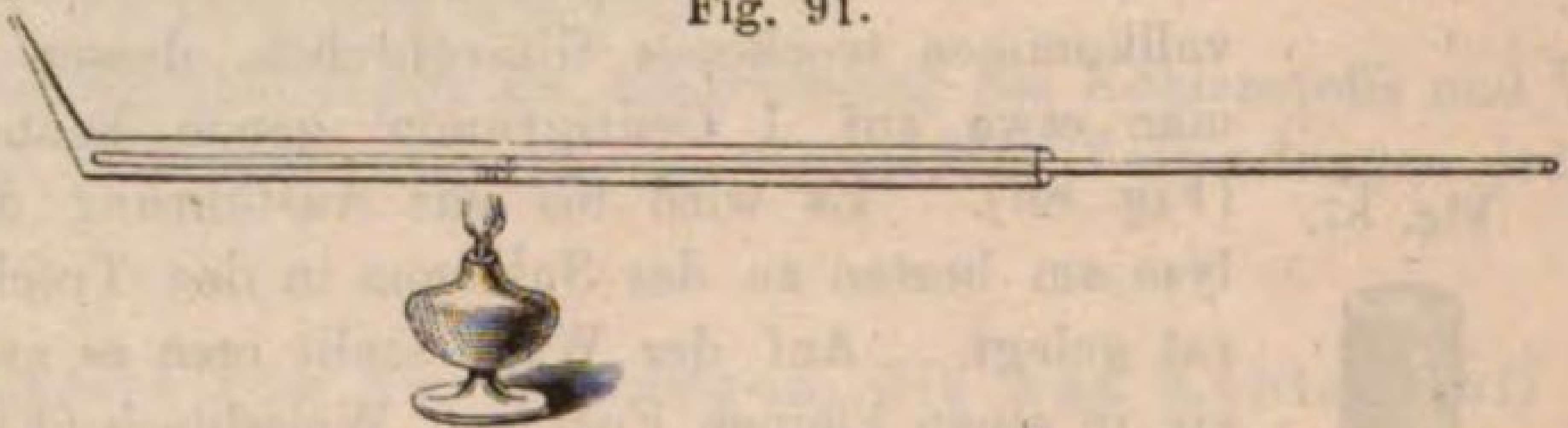


ganz rund bleibe. Das zur Analyse bestimmte Verbrennungsrohr reinigt man mit einem an einem Draht befestigten Leinwand- oder Papierwischer und trocknet es alsdann vollständig. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Rohr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, und dann und wann die darin enthaltene Luft mittelst einer eingeschobenen Glasröhre aussaugt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man das Verbrennungsrohr durch Hin- und Herfahren über einer Gas- oder Weingeistlampe seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heisse Luft mittelst

der eingesteckten Glasröhre aussaugt (Fig. 91). Die ganz trockene Röhre verschliesst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

Hat man keine hinlänglich schwer schmelzbaren Röhren, so ist man

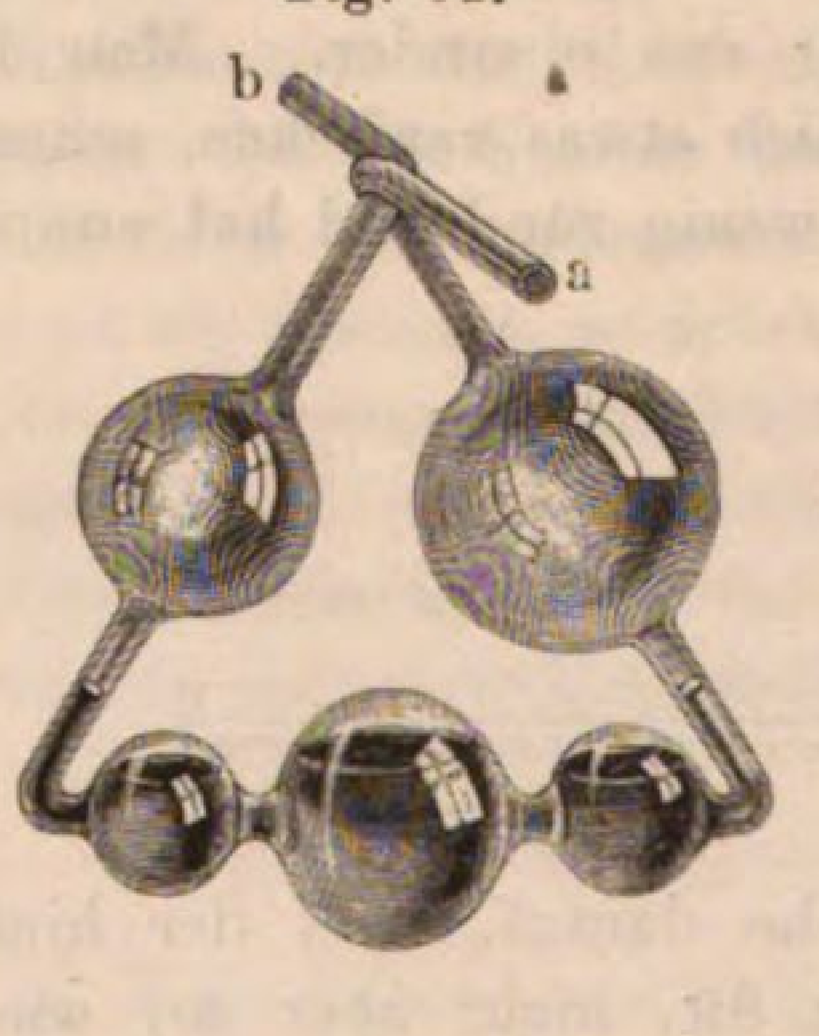
Fig. 91.



genöthigt, dieselben mit einem dünnen Messing- oder Kupferbleche oder mit Messingdrahtgewebe zu umgeben und diese Umhüllungen mit einem Eisendraht zu umwinden.

4. Der Kaliapparat, ein jetzt überall im Handel zu beziehender, von v. Liebig erdachter Glasapparat von beistehender Form (Fig. 92).

Fig. 92.



Derselbe wird mit einer klaren, von kohlensaurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (§. 66. 6.) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäss steckt und mit dem Munde, mittelst eines Kautschukschlauches, am sichersten aber mit Hülfe eines Saugrohres, an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 93). Die beiden Röhrenenden trocknet man alsdann mit gedrehten Papierstreifchen vollständig aus und wischt den Apparat aussen mit einem reinen Tuche trocken ab.

Fig. 93.

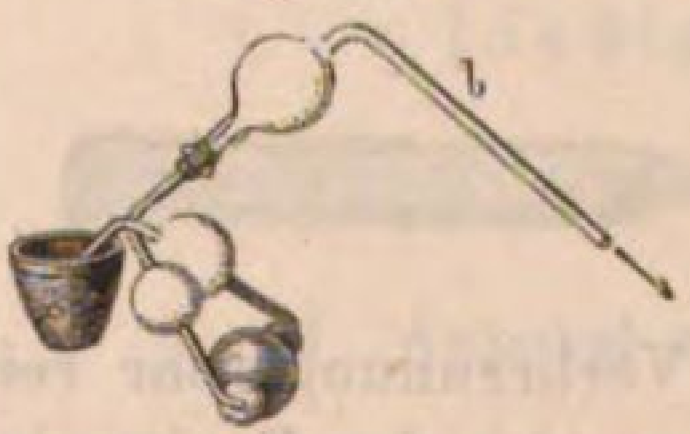


Fig. 94.



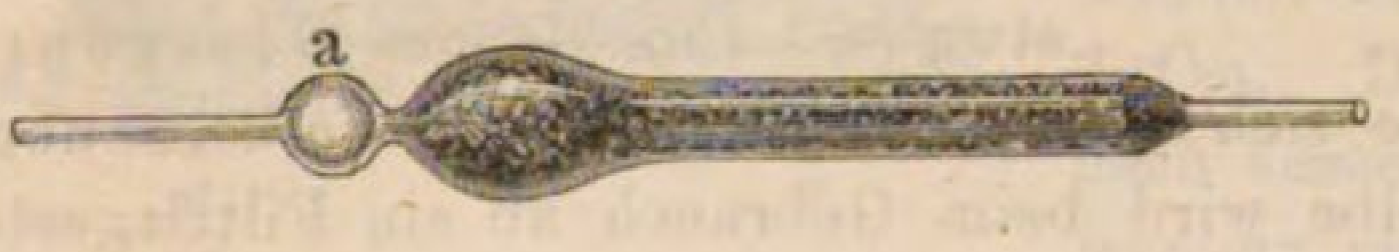
5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat von vorstehender Form (Fig. 94). — Man füllt dieselbe also: zuerst verschliesst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *ba* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle etwa 1 Cm. in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockeren Baumwollenpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt

alsdann die Kugel der Chlorcalciumröhre mit grösseren Stückchen Chlorcalcium (§. 66. 7. b.), die Röhre *cd* mit kleineren, mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockeren Baumwollenpfropf auf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in den ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmelzt die Kante des Röhrchens *fg* (Fig. 95) bei *g* ein wenig rund.

Fig. 95.



Fig. 96.



Zweckmässiger noch wendet man die in Fig. 96 abgebildete Chlorcalciumröhre an, indem man bei dieser das zum grösseren Theil in der leeren Kugel *a* verdichtete Wasser nach dem Versuche ausgiessen und auf seine Reaction etc. prüfen kann. Sie bietet zugleich den Vortheil, dass man sie weit öfter ohne neue Füllung gebrauchen kann, als eine Röhre ohne leere Kugel.

6. Ein Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Dasselbe sei so eng, dass es sich nur mit einiger Mühe einerseits über die Röhre *g* des Chlorcalciumrohres, andererseits über das Röhrenende *a* des Kaliapparates schieben lässt. Ein Umschnüren ist in dem Falle nicht nöthig. Wäre das Röhrchen etwas zu weit, so umbindet man es mit Fäden von gedrehter Seidenschnur oder auch mit ausgeglühtem Clavierdraht. — Man ersieht, dass es zweckmässig ist, das Röhrchen *g* des Chlorcalciumrohres von derselben Weite zu nehmen, welche die Röhre *a* des Kaliapparates hat. Das Kautschukröhrchen wird vor dem Gebrauche von etwa anhaftendem Schwefel gereinigt und im Wasserbade getrocknet.

7. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu einem Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliesst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *ba* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockne alsdann den Kork andauernd im Wasserbade. Es ist sehr zweckmässig, ausser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben. — Anstatt der Korkstopfen kann man sich nach Sonnenschein*) auch der Stopfen aus gutem vulkanisirten Kautschuk bedienen. Derselbe empfiehlt solche als dauerhaft, gut schliessend und nicht hygroskopisch.

8. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 153.

als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

9. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig. 97). In die Mündung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt. Statt jenes kann man sich auch recht gut eines Kautschukschlauches bedienen.

Fig. 97.



10. Eine an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsrohres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell (siehe Fig. 108) angelehnt.

11. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

12. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 66. 1. bereiteten Kupferoxyd*) füllt man einen etwa 100 CC. fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen ein Paar Kohlen oder in einem geeigneten Gasofen**) zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum mit der Hand anfassen kann.

13. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr (siehe Fig. 105). Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergleiche §. 176. 178. 179.

14. Heisser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbade genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine Temperatur sei höher als 100° C., aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

15. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 105.

16. Ein Verbrennungsofen. In früherer Zeit bediente man sich ausschliesslich des auf Holzkohlenfeuerung berechneten v. Liebig'schen Verbrennungsofens. Neben diesem kamen später Oefen mit Weingeistheizung in Gebrauch, und gegenwärtig sind in den meisten Laboratorien Gas-

*) Enthält der zur Darstellung des Kupferoxyds zu verwendende Kupferhammerschlag Kalk, so digerire man denselben erst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit, wasche ihn aus und behandle ihn dann entweder so oder nach vorherigem Glühen in der Muffel mit chlorfreier Salpetersäure. — Chlorkupfer enthaltendes Kupferoxyd reinigt man nach E. Erlenmeyer am besten dadurch, dass man das in einer Röhre befindliche Oxyd erst in einem Strome feuchter Luft und zuletzt, wenn die entweichenden Gase Lackmuspapier nicht mehr röthen, in trockner Luft glüht, bei welchen Operationen auch alle etwa noch vorhandenen Reste von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entfernt werden.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 194.

verbrennungsöfen eingeführt, nicht weil sie besser, sondern nur weil ihr Gebrauch angenehmer, reinlicher und bequemer ist. Wir betrachten zuerst den Kohlenofen, dann die Gasöfen.

a. Der v. Liebig'sche Verbrennungsofen ist von Eisenblech, hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens und dient dazu, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Holzkohlen zu erhitzen. — Fig. 98 zeigt denselben von oben gesehen. Er ist 50 bis 60 Cm. lang und 7 bis 8 Cm. tief; der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost verwandelt ist, hat eine Breite von etwa 7 Cm. Die Seitenwände sind etwas nach aussen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander etwa 12 Cm. beträgt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt *D* der Fig. 99 besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 5 Cm. festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 99 A). Diese Oeffnung sei so gross, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 100, der andere die der Fig. 99 A, wenn man sich an der oberen Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsofen stellt man zweckmässig auf zwei auf einer festen Unterlage ruhende Backsteine und gibt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 106). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Backsteine nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmässiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Ofen geradezu auf einen Dreifuss. — Legt man die Röhre in eine flach gewölbte Rinne von ganz dünnem Eisenblech, so wird sie sehr geschont.

Fig. 98.



Fig. 99.

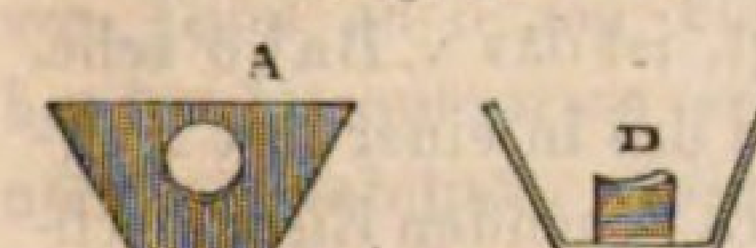


Fig. 100.

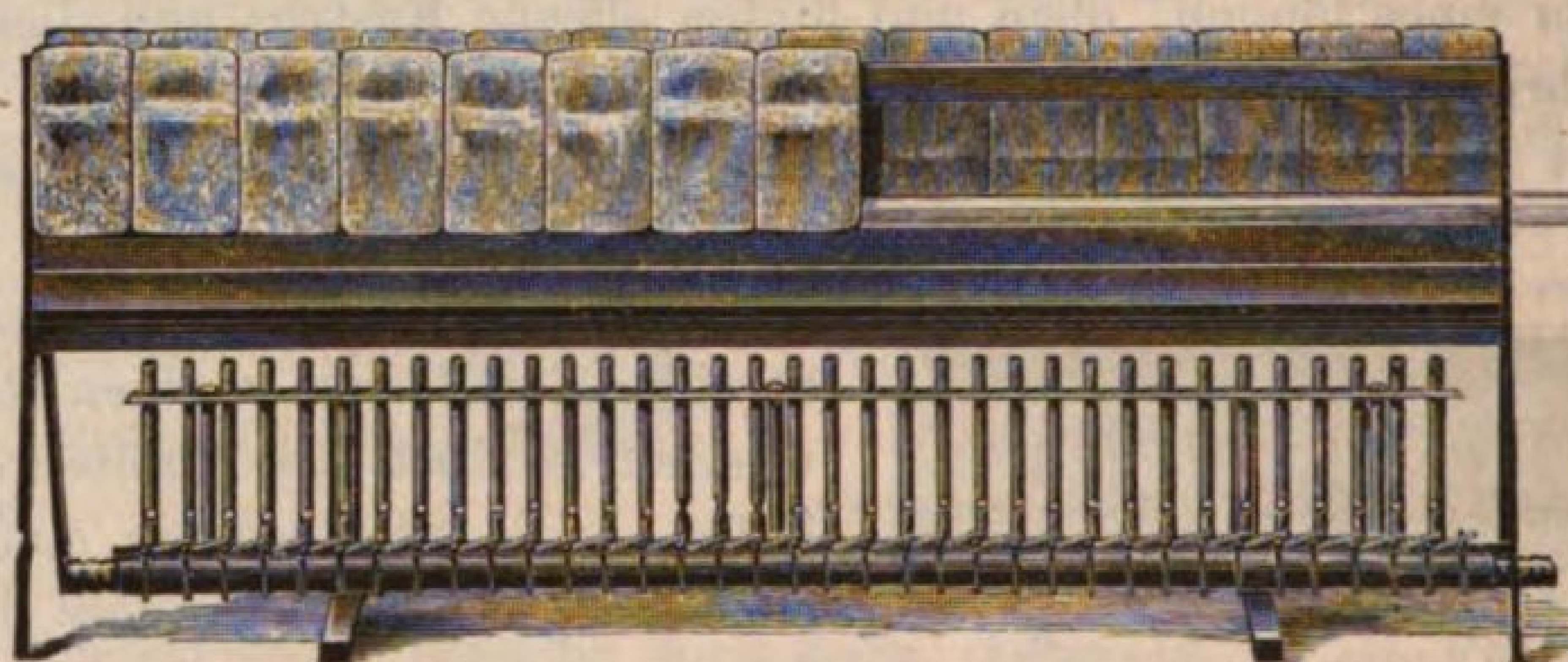


b. Gasöfen zur Erhitzung von Röhren sind von den verschiedensten Einrichtungen in Vorschlag und Gebrauch gekommen*).

*) Vergl. die Abhandlungen von v. Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 21), — Hofmann (ebendaselbst 90. 235), — Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 55. 478), — Magnus (Journ. f. prakt. Chem. 60. 32), — Wetherill (v. Liebig-Kopp's Jahresb. 1855. 828), — Pebal (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Fig. 101 stellt eine besonders häufig angewandte Construction dar *): Der Apparat besteht aus zwei Theilen, dem Lampensysteme und dem Gestelle. Jenes ist gebildet aus 24 bis 36 Bunsen'schen Brennern, von

Fig. 101.



denen jeder mit einem besonderen Hahn versehen ist. Dieselben sind aufgeschraubt auf eine 75 bis 90 Cm. lange, 25 Mm. weite Röhre, welche durch 2 oder 3 genügend weite Röhrenansätze mit dem gaszuführenden Rohre verbunden sind. Die Brennerröhren sind oben bald rund, bald schlitzförmig. Das eiserne Gestell, welches die Figur zeigt, ist das v. Babo'sche. Die Flammen schlagen durch einen Schlitz, umspülen das in einer mit Magnesia oder Asbest ausgefütterten, auf schmalen Trägern ruhenden Eisenblechrinne liegende Rohr und entweichen oben wiederum durch einen Schlitz. Die Hitze wird zusammengehalten und reverberirt durch die zu beiden Seiten aufgesetzten, zusammen einen Dom bildenden, feuerfesten Thonstücke, von denen die auf einer Seite ein für alle Mal befestigt, die auf der anderen aber einzeln beweglich sind, so dass man sie je nach Bedarf aufstellen und wegnehmen kann.

Als sehr bewährt wird mir auch der Heintz'sche Apparat gerühmt. Derselbe findet sich in der Preisliste von Hugershoff in Leipzig 1861, S. 31 abgebildet. Ich kenne denselben nicht aus eigenem Gebrauche. — Wesentlich abweichend in der Einrichtung und in seinen Leistungen ganz vorzüglich ist der von A. W. Hofmann**) construirte, namentlich in England verbreitete Ofen, dessen Einrichtung sich aus Fig. 102 und Fig. 103 ergibt.

In die etwa 90 Centimeter lange und 2 Centimeter dicke Messingröhre *a* (in Fig. 102), welche auf beiden Seiten mit der Gasleitung in Verbindung steht, sind 30 bis 34 mit Hähnen versehene, 30 Centimeter hohe und 1 Centimeter dicke Röhren *b* befestigt, deren jede einen 15 Cen-

95. 24), J. Lehmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 180), — v. Babo (Ber. über die Verhandl. der Gesellsch. f. Beförderung der Naturw. zu Freiburg im Br. 1857. Nr. 22 u. 23), — Heintz (Pogg. Annal. 103. 142), — G. J. Mulder (Scheik. Verhandel. en Onderzoek. II. deel, 2. stuk. Ondez. 289), — A. W. Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 37), — Berthelot (Compt. Rend. 48. 469).

*) Vergl. das Preisverzeichniss Nr. 5 der Bunsen'schen Apparate vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg. Braunschweig bei Fr. Vieweg. u. Sohn 1863.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 39.

timeter langen und 15 Centimeter dicken Querarm *cc* trägt. In jeden dieser Querarme sind fünf gewöhnliche Gasbrenner (Fischschwanzbrenner, welche bei vollem Lichteffect beiläufig 4 Cubikfuss Gas verbrauchen) eingeschraubt, auf welche man die entsprechende Anzahl von Thonbrennern aufsetzen kann. Die Thonbrenner *d*, *d*, *d*, *d* sind einfache, stark gebrannte, hohle, oben geschlossene Cylinder von gewöhnlichem Pfeifenthon oder ähnlicher Masse, 8,5 Centimeter hoch, von 2 Centimeter äusserem und 1 Centimeter innerem Durchmesser, deren Seitenwände mit vielen kleinen Oeffnungen versehen sind vom Durchmesser einer Stecknadel. Ein Cylinder von angegebenen Dimensionen hat 10 Reihen, jede von 15 Löchern. Die Thonbrenner *e* sind ganz ähnlich beschaffen, aber nur 4,5 Centimeter hoch und 70 bis 80 Brennlöcher enthaltend. Die niedrigeren Thonbrenner dienen als Unterlage für die Verbrennungsröhre *f*, welche auf diese Art in eine Rinne von Thon zu liegen kommt. Das ganze System der neben einander stehenden Brennerarme erhält durch einen starken eisernen Rahmen *g*, *g* die nöthige Stabilität. Dieser ruht auf zwei starken gusseisernen Füssen *h*, *h*, welche auf die eiserne Platte *i* aufgeschraubt sind. Der eiserne Rahmen *g*, *g* enthält überdies eine Rinne, in welche sich bewegliche Seitenplatten von Thon, *k*, *k*, einschieben lassen. Letztere sind von derselben Höhe wie die grösseren Brenner; da sie aber auf dem Rahmen aufsitzen, so überragen sie dieselben um etwa 1,5 Centimeter. Auf die Seitenplatten endlich werden bewegliche Deckplatten *l*, gleichfalls von Thon, aufgelegt. Die ganze Anordnung ergibt sich aus Fig. 103.

Fig. 102.

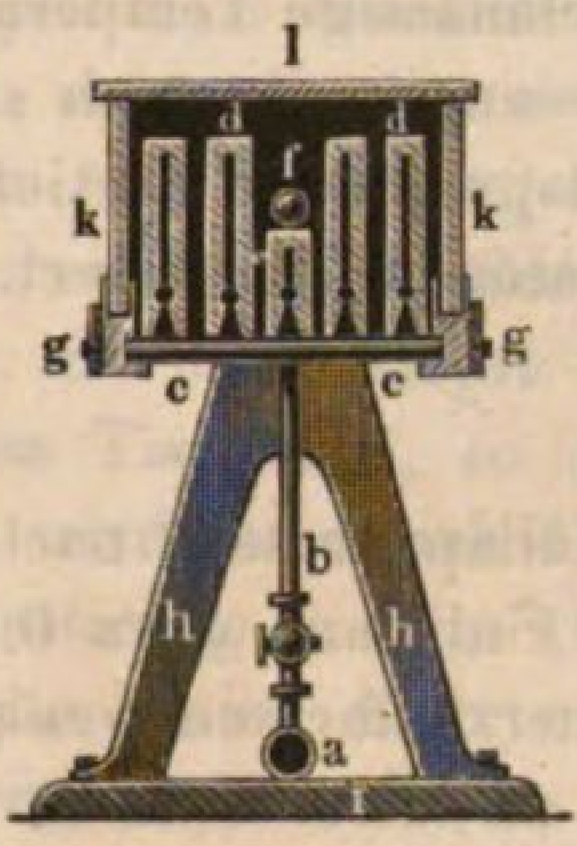
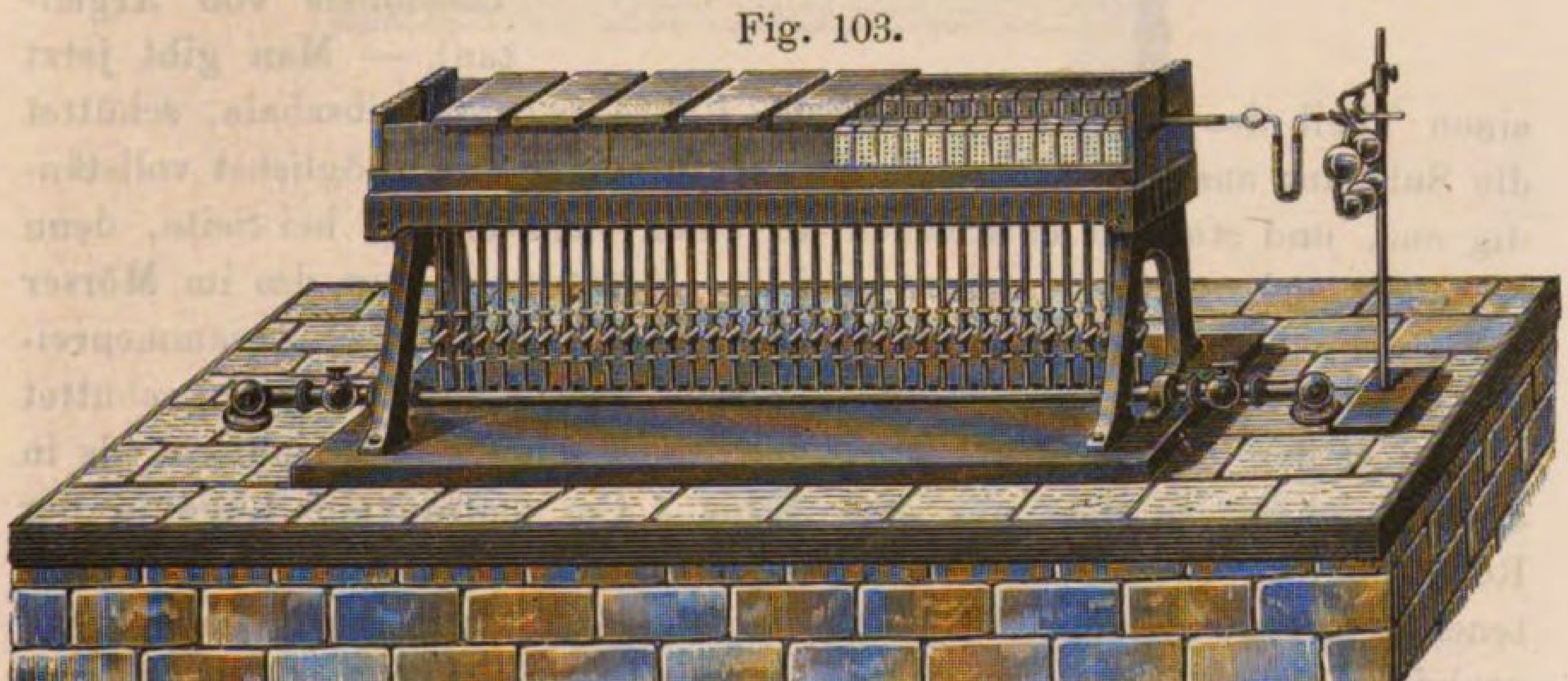


Fig. 103.



In dem vorderen, dem Kaliapparate zugewendeten Theile sind die Seitenplatten und Deckplatten weggelassen, um die Stellung der Thonbrenner zu veranschaulichen. Während der Verbrennung sind alle Bren-

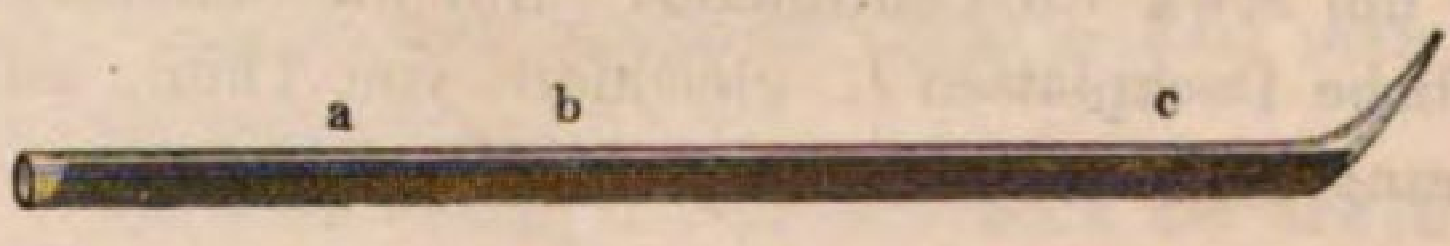
ner mit Thonplatten umgeben, wie dies der hintere Theil des Apparates darstellt. Der geeignetste Zwischenraum zwischen den einzelnen Brennern ist 3 Millimeter. Da es von Wichtigkeit für eine gleichmässige Temperatur ist, dass die Entfernung zwischen den einzelnen Brennerarmen sich stets gleich bleibe, so ist die Stellung derselben durch entsprechende Vertiefungen in dem eisernen Rahmen *g, g* (Fig. 102) noch besonders gesichert.

II. Ausführung der Analyse.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt sodann von der Substanz etwa 0,350 bis 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt, und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens beiläufig kennt, so ist man sicher gestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat. Man verschliesst es mit einem glatten Korke, den man zweckmässig mit Stanniol überzieht.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf, spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an den Strich *b* (Fig. 104) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam schöpft (oder auch mit Hülfe eines kleinen warmen Trichterchens von Kupferblech und eines Theelöffels von Argentan). — Man gibt jetzt

Fig. 104.

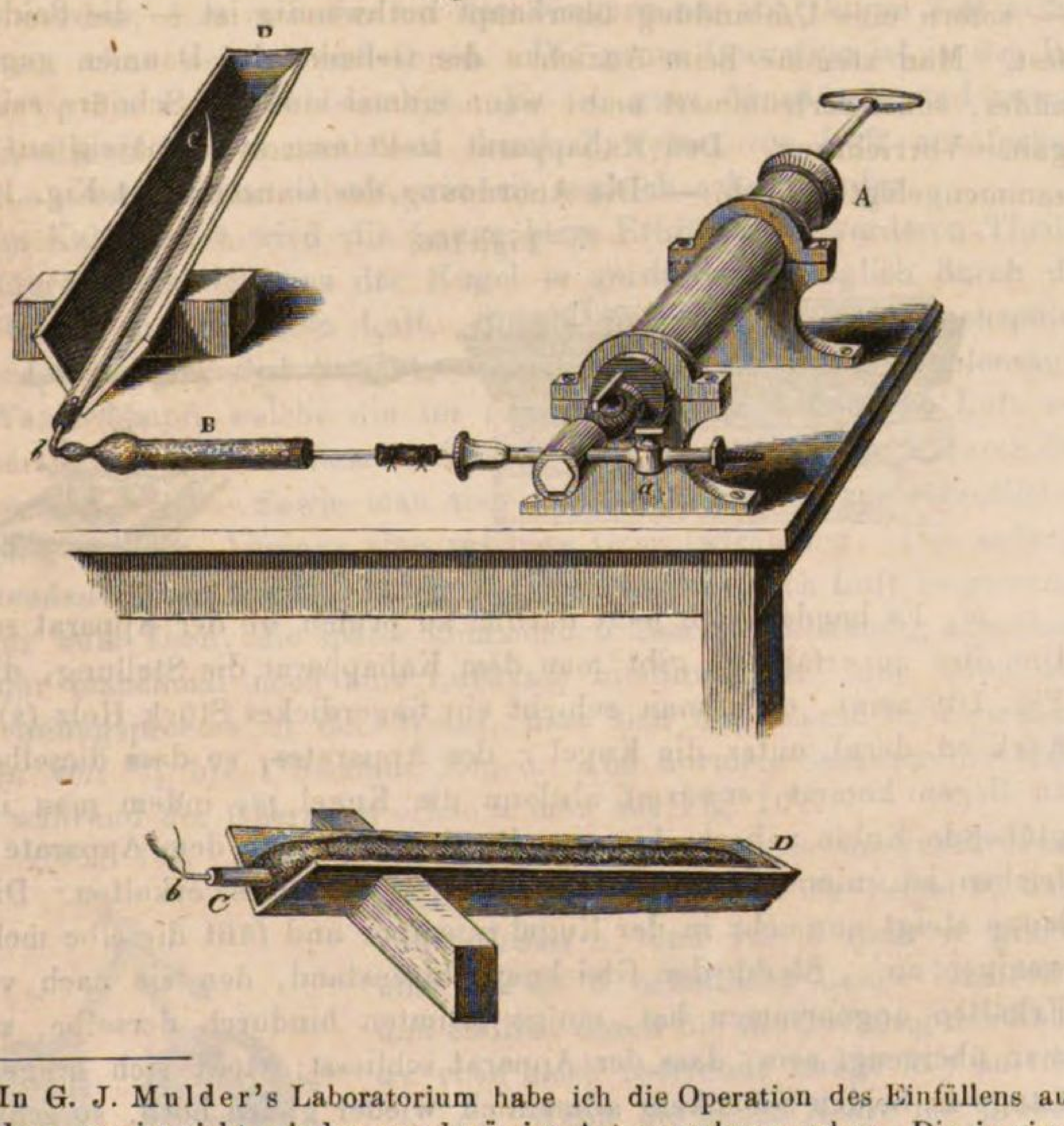


einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, und stellt es einstweilen an einen sicheren Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleissiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) aufs Innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 3 bis 4 Cm. betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat, und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hülfe einer drehenden Bewegung gewissermaassen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man gibt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale,

reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird), füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa 3 bis 4 Cm. an und verschliesst sie einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann *).

c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Canal bildet, so wie dies die Schattirung in Fig. 104 anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stösst man die Röhre wagerecht mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig. 105), verbindet sie mittelst eines Korkes mit dem Chlor-

Fig. 105.

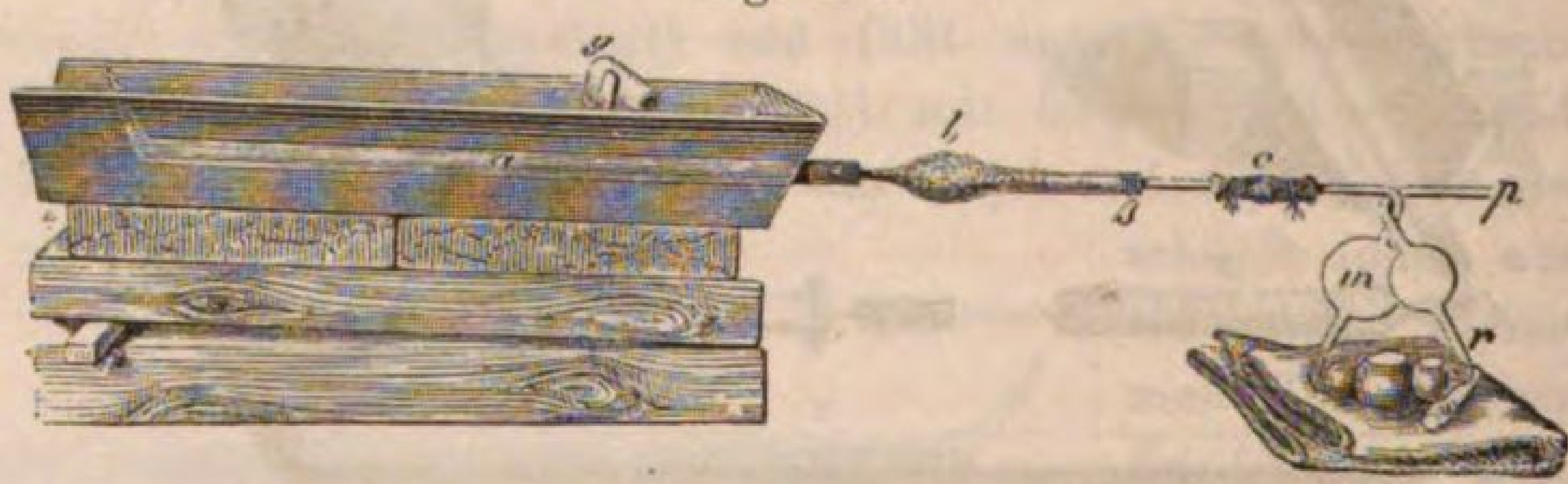


*) In G. J. Mulder's Laboratorium habe ich die Operation des Einfüllens auf eine andere, gewiss nicht minder zweckmässige Art vornehmen sehen. Die in einer kleinen kupfernen Reibschale bereitete Mischung wurde nämlich durch einen glatten, warmen kupfernen Trichter in die in einem Retortenhalter aufrecht eingespannte Verbrennungsröhre eingeschüttet, was sich leicht und mit grosser Geschwindigkeit bewerkstelligen liess. — Der vordere Theil der Röhre wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dessen Schicht mindestens 2 Decimeter betragen muss, ein Canal in

calciumrohr B, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, und umgiebt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heissen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigen Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcalciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahnes a neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10- bis 12mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben.

d. Man verbindet das Ende b (Fig. 106) der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsrohre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das Ende β des Chlorcalciumrohres mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende m des Kaliapparates und schnürt — sofern eine Umbindung überhaupt nothwendig ist — die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reisst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmässig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 106.

Fig. 106.



e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliesst. Um dies zu erfahren, gibt man dem Kaliapparat die Stellung, die er in Fig. 106 zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz (s), einen Kork od. dergl. unter die Kugel r des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel m, indem man ihr eine glühende Kohle nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz s weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel m empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliesst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmählich wieder gleich hoch, so schliesst er nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweck-

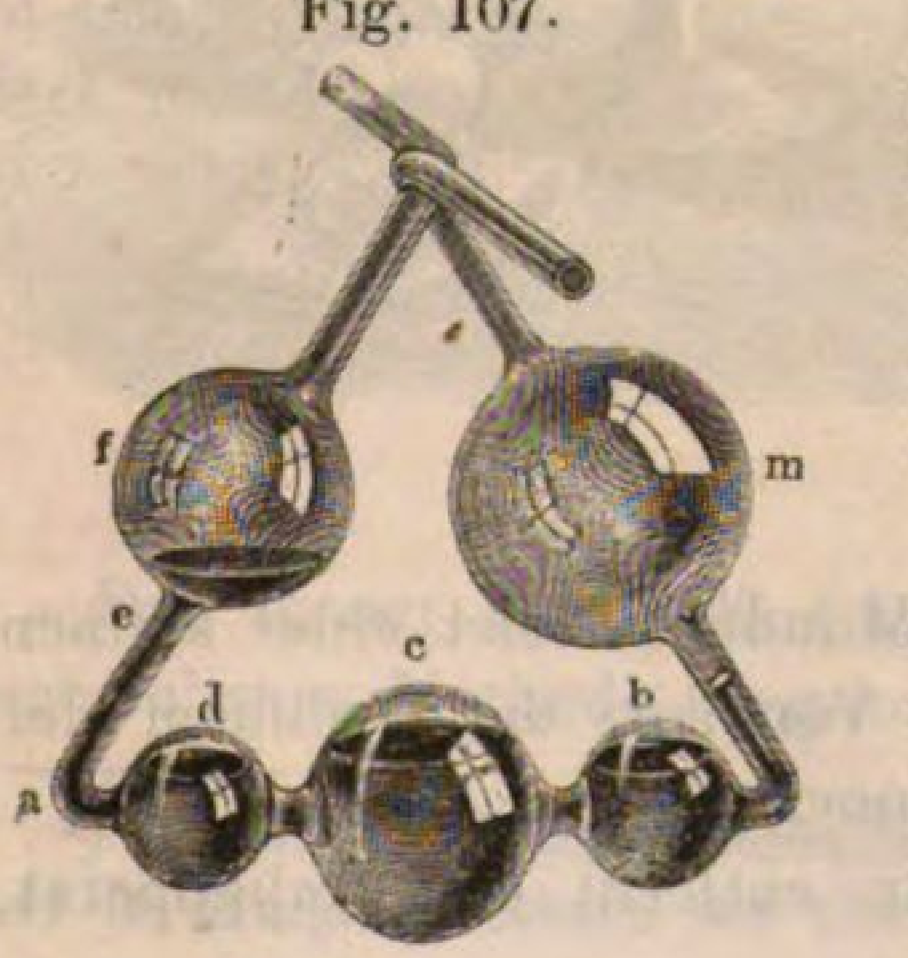
demselben nicht gestattet und durch einen Pfropf von Asbest oder Kupferdrehspänen Sorge getragen, dass kein Kupferoxyd durch die Gase fortgetrieben werde; vergl. Zeitschr. f. Anal. Chem. 1. 7.

mässig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie einen starken Zoll aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa zwei Zoll davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 106), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgibt allmählich diesen Theil ganz damit und lässt ihn ins Glühen kommen. Man setzt jetzt den Schirm einen Zoll zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis ans Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heiss gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre allmählich aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im ganzen Apparate befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grossen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwickelung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemengt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbirt, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $^1/_2$ bis 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 107.

Fig. 107.



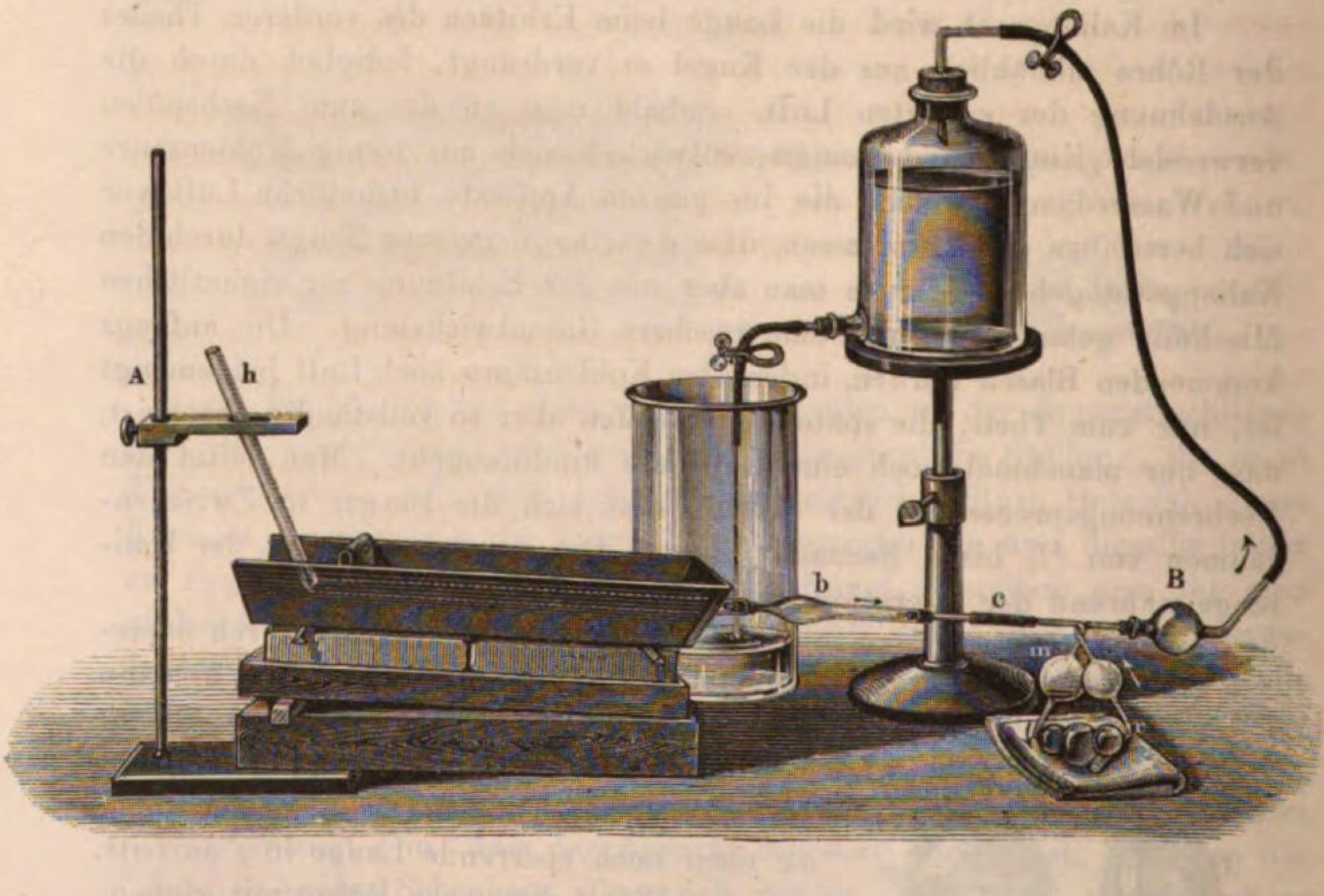
Man sieht hieraus, dass eine durch *m* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* gluckt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *ae* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasentwickelung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen

mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder ins Gleichgewicht. Man gibt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 174. 10.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel und saugt mittelst der Saugpipette oder eines Kautschukschlauches langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern.

Die Anordnung, welche der Apparat dabei hat, zeigt Fig. 108.

Fig. 108.



Saugt man die Luft anstatt mit dem Munde mittelst eines kleinen Aspirators (Fig. 108) aus, so hat man den Vortheil, das Volumen der durchgesaugten Luft genau bestimmen zu können.

Die Analyse ist jetzt beendigt. — Man entfernt den Kaliapparat,

dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und stellt die Chlorcalciumröhre aufrecht (die Kugel nach oben) hin. Nach Verlauf einer halben Stunde wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den Kohlenstoff erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwickelung sehr rasch ist, in welchem Falle die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen (vergl. §. 178 und §. 183). Er lässt sich beseitigen, wenn man vor den Kaliapparat ein mitgewogenes Röhrchen mit festem Kalihydrat oder Natronkalk bringt. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalihydrat enthaltenden Rohre durch einen Kork oder Schlauch verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht absolut getrocknet wird, ein Fehler, dem man dadurch vorbeugen könnte, dass man hinter das Chlorcalciumrohr ein Röhrchen mit Asbest bringt, der mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet ist.

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgestecktes Kalihydrat enthaltendes Rohr vorgebeugt werden kann. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei Weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens *).

§. 175.

Das Wesen dieser Modification, welche namentlich dann der in 1. beschriebenen Methode vorgezogen werden muss, wenn man mit sehr hy-

*) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente S. 186. — A. Strecker im Handwörterbuch der Chemie, zweite Auflage, I. 852.

groskopischen Substanzen oder mit solchen zu thun hat, die sich ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen lassen, besteht darin, dass man das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre oder einem verschlossenen Kolben erkalten lässt, dass die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde nicht in einer Reibschale, sondern in der Röhre selbst geschieht, und dass somit — da bei dieser Art des Mischens dem Kupferoxyde die Gelegenheit benommen ist, Wasser aus der Luft anzuziehen — das Auspumpen der Röhre erspart wird.

Das Abwägen der getrockneten Substanz geschieht in einem etwa 20 Cm. langen, am einen Ende zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 7 Millim. innerem Durchmesser, dessen offenes Ende durch einen kleinen glatten Kork während des Wägens verschlossen wird.

Ausser diesem Röhrchen erfordert das Bunsen'sche Verfahren: Verbrennungsrohr, Kaliapparat, Chlorcalciumrohr, vulkanisirtes Kautschukröhrchen, durchbohrten Kork, Saugrohr, Verbrennungsofen und Kupferoxyd (siehe §. 174).

Um das frisch ausgeglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsrohre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich einer weiteren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre oder eines Kolbens (Fig. 109).

Das Kupferoxyd wird noch sehr heiss eingefüllt und dann die Röhre oder der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Es ist zeitersparend, wenn man gleich so viel Kupferoxyd einfüllt, als man zu mehreren Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und den Kolben schon mehrmals geöffnet hat.

Fig. 109.



Fig. 110.

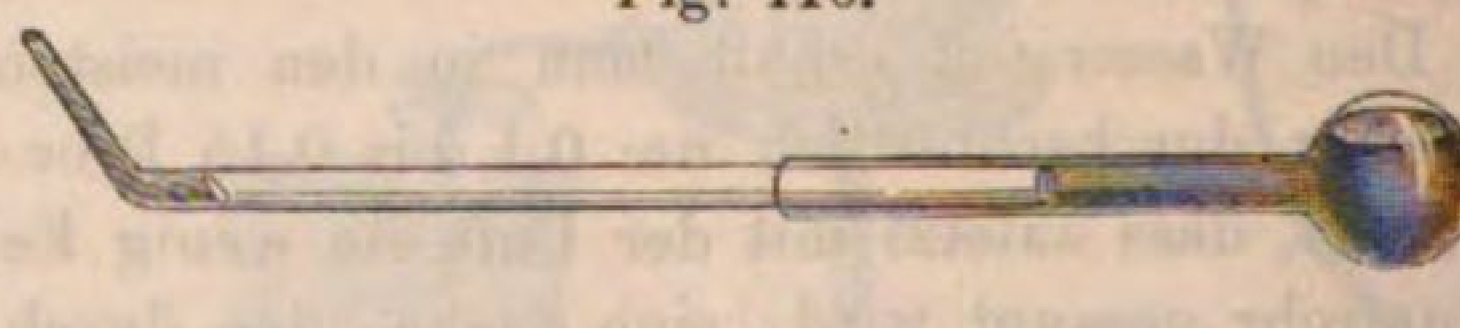
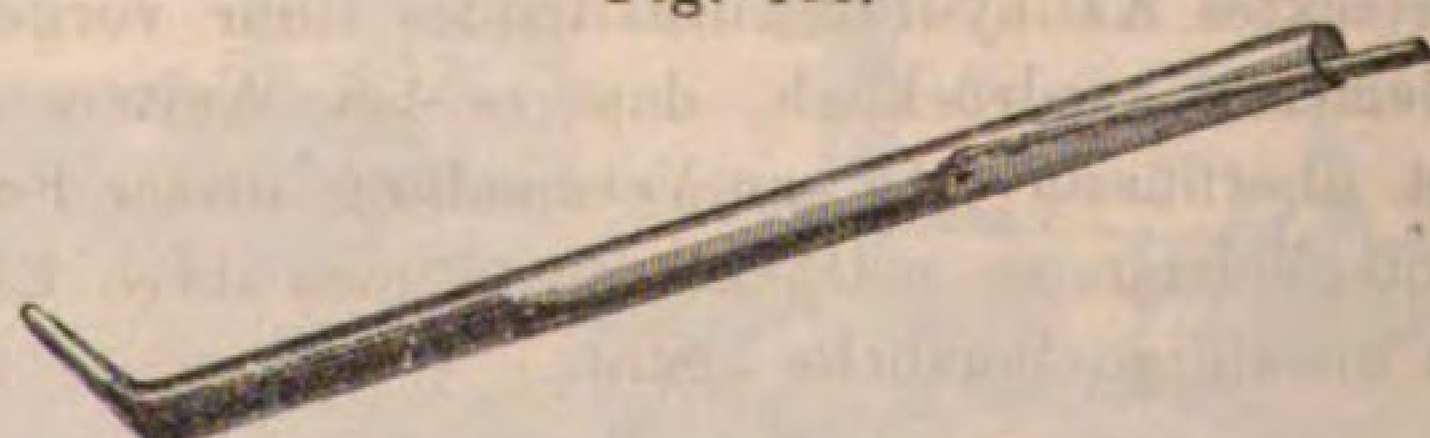


Fig. 111.



Das Füllen der getrockneten und mit etwas Kupferoxyd ausgespülten Röhre geschieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine etwa 10 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dadurch, dass man das Verbrennungsrohr in die das Kupferoxyd enthaltende Röhre oder den Kolben einschiebt (Fig. 110) und bei schiefer Richtung etwas klopft.

Kurz zuvor ist das die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Korke genau gewogen worden. Nachdem man den Kork behutsam ab-

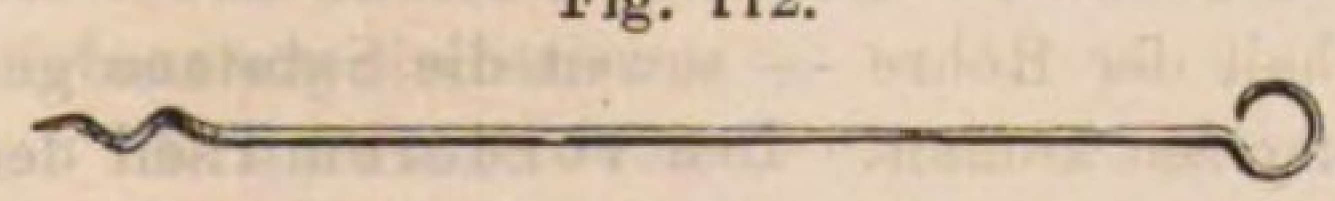
genommen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man jenes mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giesst daraus, während beide, wie in Fig. 111, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei den Rand des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass er mit dem bereits ausgeschütteten Pulver in Berührung kommt.

Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgegossen hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in die horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann langsam, drehend herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder ins Röhrchen, so dass die Stelle frei wird, welche den Kork umschliesst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsdifferenz ergibt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man bringt alsdann aus dem Füllrohr oder Kolben eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der Substanz hinunter, so dass sich nun im hinteren Theile des Rohres eine etwa 20 Cm. lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Eisendrahts, Fig. 112, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können. — Die Verbrennung geschieht alsdann wie in §. 174.

Fig. 112.



Feste Körper.

β. Schwer verbrennliche, nichtflüchtige, z. B. manche harzartige und extractive Substanzen, Steinkohle etc.

Wenn man dieselben nach den in §. 174 und 175 angegebenen Methoden behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, beziehungsweise mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsauren Kali.

§. 176.

Von den §. 174 genannten Gegenständen braucht man alle mit Ausnahme des Kupferoxydes; dagegen hat man chromsaures Bleioxyd (§. 66. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man (da das chromsaure Bleioxyd bei gleichem Volumen eine viel grössere Menge verwendbaren Sauerstoff enthält als das Kupferoxyd) ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass dasselbe bis zum Gebrauch auf etwa 100° C. oder auch noch weiter abgekühlt ist.

Das Verfahren ist dem in §. 174. beschriebenen vollkommen gleich. Früher glaubte man bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds das Auspumpen der erwärmten Röhre unterlassen zu können, weil man das chromsaure Bleioxyd für nicht oder doch für viel weniger hygroskopisch hielt als das Kupferoxyd. Seit aber Erdmann (Journ. für prakt. Chem. 81. 180) nachgewiesen hat, dass diese Ansicht eine unbegründete ist, und dass chromsaures Bleioxyd eben so rasch Feuchtigkeit anzieht als Kupferoxyd, liegt zu der Unterlassung des Auspumpens kein Grund mehr vor.

Da das chromsaure Bleioxyd hauptsächlich dadurch vollständiger oxydirend wirkt als das Kupferoxyd, dass es bei gehöriger Hitze schmilzt, so hat man zuletzt die Temperatur durch Anfachen der Kohlen etc. so zu steigern, dass der ganze Inhalt der Röhre — soweit die Substanz gelegen hat — zum völligen Schmelzen kommt. Den vorderen Theil der Röhre so stark zu erhitzen, ist unzweckmässig, da hierdurch das chromsaure Bleioxyd alle Porosität verliert und etwa entwichene noch unverbrannte Zersetzungsproducte nicht mehr gehörig zu verbrennen vermag.

Weil auch das nicht geschmolzene chromsaure Bleioxyd in letzterer Beziehung vermöge seiner schweren Beschaffenheit Manches zu wünschen übrig lässt, so füllt man den vorderen Theil der Röhre statt mit solchem zweckmässiger mit grob gepulvertem stark geglühtem Kupferoxyd, oder auch mit Kupferdrehspänen, welche man durch Glühen in der Muffel, auch wohl in einem Tiegel bei Luftzutritt, oberflächlich oxydirt hat.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. Graphit, ist es wünschenswerth, dass die Masse nicht allein leicht zusammenbacke, sondern auch zuletzt etwas mehr Sauerstoff ausgebe, als dies bei dem chromsauren Bleioxyd der Fall ist. Man setzt daher in solchen Fällen dem chromsauren Bleioxyd zweckmässig $^1/_{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kali zu. Mit Hülfe dieses Zu-

satzes gelingt es, auch ganz schwierig verbrennende Körper vollständig zu oxydiren (v. Liebig*).

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

§. 177.

Man bedarf hierzu aller der in §. 174, beziehungsweise §. 175 genannten Gegenstände und ausserdem einer kleinen Menge chlorsauren Kalis. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben schmilzt, zerstösst es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauch auf.

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 174 oder 175, mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas gross (5 Cm. lang) macht und durch Umschütteln mit etwa $^1/_8$ (3 bis 4 Grm.) chlorsauren Kalis mischt. Man füllt dann 2 Cm. reines Kupferoxyd und sodann die Mischung ein. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der das chlorsaure Kali liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen oder beim Oeffnen der Gashahnen ausserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmählich zersetzt; im anderen Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgewofen und die Analyse ist verloren.

Das aus dem chlorsauren Kali entwickelte Sauerstoffgas treibt die die Röhre erfüllende Kohlensäure vor sich her, verbrennt alle unverbrannten Kohlentheilchen und oxydirt das reducirte Kupfer. Es kann daher erst dann Sauerstoffgas durch den Kaliapparat austreten, wenn alles Oxydirbare oxydirt worden ist.

Ist in dieser Weise zuletzt viel Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgegangen, so ist es unnöthig, die Spitze der Röhre abzukneipen und Luft durch dieselbe zu saugen, da in der Röhre nur Sauerstoff, aber keine Kohlensäure und kein Wasserdampf mehr enthalten ist. Durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat muss aber jedenfalls Luft durchgesaugt werden (am besten getrocknete und von Kohlensäure befreite), da ja sonst diese Apparate mit Sauerstoffgas erfüllt gewogen werden würden.

Das chlorsaure Kali zersetzt sich, wie bekannt, etwas stürmisch. Man kann daher statt desselben auch das ruhigerer Zexsetzung unterliegende, durch Erhitzen des chlorsauren Kalis dargestellte, überchlorsaure Kali anwenden, wie dies Bunsen zuerst vorgeschlagen hat. Man bringt es im geschmolzenen Zustande und noch heiss in den hintersten Theil

*) Belege zu dieser sehr empfehlenswerthen Methode lieferte Mayer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 204).

der Röhre, setzt einen lockeren Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes darauf und füllt dann wie gewöhnlich. Befolgt man die in §. 175 angegebene Bunsen'sche Mischungsmethode, so muss stets nach dieser Angabe verfahren werden.

Da das den Kaliapparat durchstreichende trockene Sauerstoffgas etwas Wasserdampf aus der Kalilauge wegführt, so verbindet man die Ausgangsröhre des Kaliapparates zweckmässig mit einer kleinen, mitzuwägenden, mit Kalihydrat gefüllten Röhre und zwar entweder mittelst eines Korkes oder durch ein kleines Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates sammt der dieses Röhrchens ist gleich der aufgenommenen Kohlensäure.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff.

§. 178.

Viele Chemiker sind gegenwärtig bei der Analyse organischer Körper von den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrungsweisen abgewichen und verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, welches aus einem Gasometer zugeleitet wird. Hess, Dumas und Stas, Erdmann und Marchand, Wöhler und Andere haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche sich auf dieses Princip gründen. Sie wenden dieselben nicht nur zur Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen, sondern ganz allgemein zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen an.

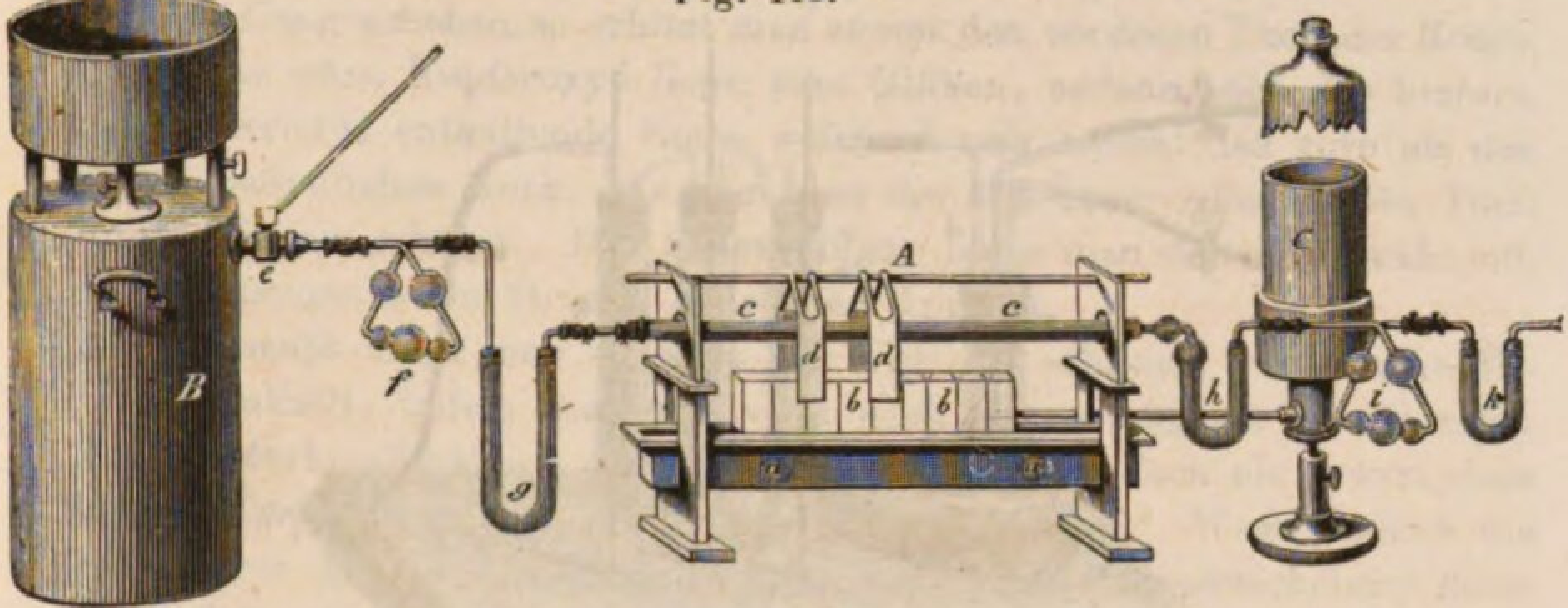
Da diese Methoden ausser dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer Vorrichtungen erfordern, um das Sauerstoffgas vollkommen zu trocknen und von Kohlensäure zu befreien, so ersieht man leicht, dass ihr Apparat complicirter ist als der so einfache v. Liebig'sche oder Bunsen'sche. Sie empfehlen sich daher hauptsächlich dann, wenn grössere Reihen organischer Elementaranalysen nach einander ausgeführt werden sollen, sowie insbesondere bei der Analyse von Substanzen, die, weil sie nicht pulverisirbar sind, mit dem Kupferoxyd nicht innig gemischt werden können.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres bedienten sich Hess, wie Erdmann und Marchand des Weingeistes. Die Fig. 113 stellt den von Hess angewandten Apparat mit Weingeistheizung dar. Zieht man — wie dies jetzt häufig geschieht — Gasheizung vor, so ändert sich nur der Heizapparat. Sehr gut lässt sich die Erhitzung auch in dem Fig. 98 Seite 561 abgebildeten Verbrennungsofen mit Holzkohlen ausführen. Auf die Operation selbst ist die Art der Heizung ohne Einfluss und auch die Genauigkeit der Resultate bleibt sich bei verschiedenen Methoden der

Heizung gleich, vorausgesetzt, dass die Erhitzung nach Belieben und hinlänglich stark gesteigert werden kann.

a. Bei dem Hess'schen Apparate ist *aa* ein trogförmiger Weingeistbehälter, bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, der in dem Maasse, als er

Fig. 113.



verbrennt, aus der Flasche *C* durch eine unter dem Niveau des Weingeistes mündende Röhre zufliesst. *bb* sind Dochthalter aus Blech, welche breite platte Dochte enthalten. Sie besitzen fast die Breite der Rinne, so dass sie in dieser hin- und hergeschoben werden können. *dd* sind Schirme, welche die Hitze zusammenhalten und den Zug befördern.

Die Verbrennungsröhre *cc* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia.

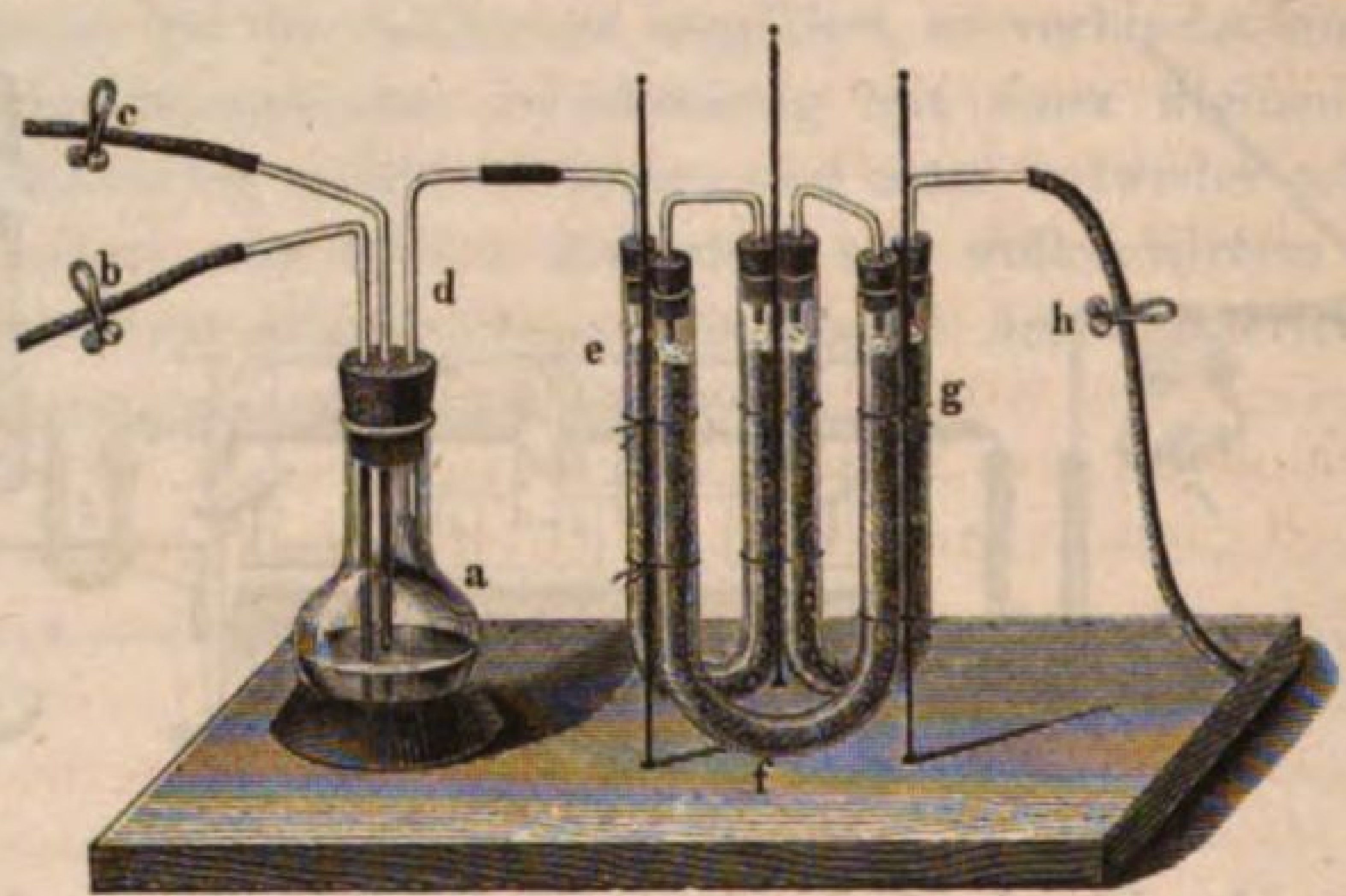
B ist ein Gasometer mit Sauerstoff (§. 66. 3.); der Hahn *e*, dessen beweglicher Theil durch einen langen Hebel gedreht und dessen Oeffnung hierdurch leicht dem Bedürfniss angepasst wird, ist durch ein Messingrohr mit dem Kugelapparate *f* verbunden, der concentrirte Schwefelsäure enthält. In dem genannten Messingrohre befindet sich ein seitlicher Ansatz, welcher mittelst eines Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung steht (diese Einrichtung ist in der Figur weggelassen). Die Röhre *g* (besser zwei oder drei solcher Röhren) enthält festes Kalihydrat. — *cc* stellt die an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Verbrennungsröhre dar. Dieselbe ist mittelst durchbohrter Korkstopfen hinten mit dem Kalirohre, vorn mit dem Chlorcalciumrohre *h* verbunden. *i* ist ein Kaliapparat, *k* enthält festes Kalihydrat.

Recht zweckmässig ist auch folgende Einrichtung des zum Reinigen des Sauerstoffgases und der Luft dienenden Apparates (Fig. 114 a. f. S). Das mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropf versehene Kölbchen *a* enthält concentrirte Kalilauge. Je nachdem man den Schraubenquetschhahn *b* oder *c* öffnet, dringt aus den mit den Röhren verbundenen Gasometern Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft ein, deren Zuströmen durch die Schraubenquetschhähne besser als auf jede andere Art regulirt werden kann. Das aus *d* ausströmende Gas durchstreicht nach einander

die mit körnigem Natronkalk gefüllte Röhre *e*, die mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllte Röhre *f* und die mit festem Kalihydrat gefüllte Röhre *g*.

Versäumt man es nicht, die Kalilauge in *a* von Zeit zu Zeit zu er-

Fig. 114.



neuern und die Quetschhähne *b*, *c* und *h* nach gemachtem Gebrauche zu schliessen, so bleibt der Apparat sehr lange wirksam.

Das Ausglühen des Kupferoxyds geschieht in der Röhre selbst. Man versieht dieselbe am vorderen Ende mit einem ziemlich dichten Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt sie darauf bis zu zwei Drittel ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die hintere Mündung mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat und erhitzt das Rohr seiner ganzen Länge nach zum gelinden Glühen, während man einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchleitet. Nach vollständigem Ausglühen entfernt man das Feuer, verbindet das vorher offen gelassene vordere Ende mit einem ungewogenen Chlorcalciumrohr und lässt in langsamem Luftstrome erkalten. Man öffnet jetzt die kalte Röhre am hinteren Ende, bringt die Substanz mit Hülfe eines langen Röhrchens hinein (vergl. §. 175), mischt mittelst des in Fig. 112, S. 571 abgebildeten Drahtes rasch, füllt den hinteren Raum mit ausgeglühtem und in dem Rohre oder Kolben, Fig. 109, S. 570, erkalteten Kupferoxyd an (doch nur so, dass noch etwa 12 Cm. leer bleiben), klopft die Röhre etwas, damit sich ein Canal bildet, setzt alsdann das hintere Ende der Röhre mit *g* wieder in fest schliessende Verbindung, nimmt das während des Erkaltens angesetzte Chlorcalciumrohr weg, ersetzt es durch das gewogene *h**) und fügt auch die gewogenen Apparate *i* und *k* an.

*) Anstatt den das Chlorcalciumrohr *h* mit der Verbrennungsröhre verbindenden Kork zu trocknen, überziehen ihn Erdmann und Marchand mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe der Bleifolie von geeigneter Grösse bedeckt und die überstehenden Ränder

Man dreht nun den Hahn *e* (des Sauerstoffgasometers) ein wenig auf, so dass das Gas in ganz langsamem Strome durch den Apparat geht, schliesst dann plötzlich den Hahn und überzeugt sich vom vollkommenen Schliessen des Apparates, indem man beobachtet, ob der Stand der Flüssigkeiten in den Kugelapparaten sich längere Zeit gleich bleibt.

Ist dies geschehen, so erhitzt man zuerst den vorderen Theil der Röhre, soweit das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen, sodann auch das hintere, nur Kupferoxyd enthaltende Ende, während man sowohl den vorn als den hinten befindlichen Kork, wie auch den die Mischung enthaltenden Theil durch Schirme schützt. Das Sauerstoffgas leitet man dabei fortwährend, aber im lamgsamsten Strome, durch den Apparat.

Nunmehr fängt man an auch den Theil zu erhitzen, welcher die Mischung enthält, indem man von vorn nach hinten langsam fortschreitet. Man verstärkt allmählich den Sauerstoffstrom etwas, doch nie soweit, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat *i* hindurchgeht. Wenn endlich die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht, und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, öffnet man den Hahn etwas weiter, bis zuletzt (wenn alles reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt ist) das Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat zu gehen anfängt. Man schliesst jetzt den Sauerstoffhahn, öffnet dagegen den Hahn des Luftgasometers ein wenig, lässt die Röhre allmählich abkühlen (durch Wegnahme der Kohlen oder Absperren des Gases) und wägt, wenn das Ganze im langsamen Luftstrome erkaltet ist, das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und das dazu gehörige Kalirohr.

Ein ungemeiner Vortheil dieser Methode liegt darin, dass die Verbrennungsröhre nach Beendigung der ersten Analyse für die zweite vollkommen vorbereitet ist.

b. Bei der Verbrennung der meisten Substanzen ist es nicht nöthig, dieselben mit dem Kupferoxyd zu mischen, man kann sie vielmehr in einem Schiffchen von Platin, Kupfer oder Porzellan abwägen und hat dabei den Vortheil, dass man zugleich etwa unverbrannt bleibende Theile (Asche) bestimmen kann, eine Sache, welche z. B. bei der Analyse von Steinkohlen sehr angenehm ist. Das Abwägen der Substanz nimmt man in dem in eine kleine zu verstopfende Glasröhre eingeschobenen Schiffchen (Fig. 115) vor.

Fig. 115.



Um die Verbrennung auszuführen, bringt man vorn in die Röhre einen Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt dann die Röhre bis auf etwa

gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man durchbricht alsdann die Folie an der Stelle, wo sie die Durchbohrung des Korkes bedeckt, mit der engen Röhre des Chlorcalciumrohres, indem man diese vorsichtig eindreht, zieht sie dann wieder heraus und dreht sie nun von der entgegengesetzten Seite ein. Es gelingt alsdann meist, sie durchzuschieben, ohne dass die Bleifolie wieder losgestossen wird.

20 Cm., welche frei bleiben, mit Kupferoxyd, und schiebt einen Asbestpfropfen nach, um das Oxyd am Zurückfallen zu verhindern. Man erhitzt jetzt die Röhre in dem Verbrennungsofen zum Glühen, leitet einen Luftstrom durch dieselbe, welcher alle Feuchtigkeit austreibt, lässt — nachdem man vorn ein ungewogenes Chlorcalciumrohr angesteckt hat — erkalten, schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis an den Asbestpfropfen und verbindet die Röhre hinten mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat, vorn mit dem gewogenen Chlorcalciumrohre, Kaliapparate und Kalirohre. Man erhitzt jetzt das Kupferoxyd zum Glühen. Sobald man sich der Stelle einigermaassen nähert, wo das Schiffchen sich befindet, öffnet man den Sauerstoffhahn ein wenig. Man schreitet mit dem Erhitzen nach dem Schiffchen hin fort, erhitzt endlich auch seinen Inhalt vorsichtig und gibt dabei Acht, dass man nicht zu wenig und nicht zu viel Sauerstoff zuleitet. Zuletzt verstärkt man den Strom desselben etwas und lässt endlich im langsamen Strome von atmosphärischer Luft erkalten.

Bei letzterer Methode wird der Vortheil, dass das eben gebrauchte Rohr unmittelbar wieder zu einer folgenden Verbrennung benutzt werden kann, in noch höherem Grade erreicht, als bei der vorhergehenden, indem man nur ein neues Schiffchen mit Substanz statt des herausgenommenen einzuschieben braucht.

Dieses Verfahren ist von Wöhler, Piria, Hoffmann, Strecker u. A. mit bestem Erfolge angewandt worden; auch in meinem Laboratorium ist es schon seit Jahren neben den übrigen in Gebrauch.

Piria*) empfiehlt folgende Modificationen. Die 80 bis 84 Cm. lange, 15 bis 16 Mm. weite Röhre wird mit Thon beschlagen und dann noch mit Messingblech umgeben. Sie hält alsdann mindestens 8 bis 12 Verbrennungen aus. Die vorderen $^3/_4$ sind mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dann kommt eine Spirale von Kupferblech, um das Zurückfallen des Oxyds zu verhindern, nunmehr das Schiffchen, zuletzt zwei oberflächlich oxydirte Kupferblechspiralen. Bei der Verbrennung erhitzt man erst den vorderen Theil, dann den hinteren, endlich die (zuvor durch Schirme gegen frühere Erhitzung geschützte) Substanz. — Die gewogenen Absorptionsapparate werden unter Einschaltung eines schützenden Kalirohres mit einem Aspirator verbunden; derselbe hat die Bestimmung, den Druck der Gase im Inneren und somit die Möglichkeit des Entweichens von Kohlensäure durch den Korkverschluss zu verhindern.

Die Methode von Cloëz werde ich, um sie im Zusammenhange geben zu können, in einem besonderen Abschnitte §. 192 beschreiben.

*) Cimento V. 321; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857. 573.

Feste Körper.

γ. Flüchtige, oder solche, die bei 100°C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren.

§. 179.

Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 174 angegeben, so entwiche bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heissem Sand umgebenen Röhre ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung eine erhebliche Menge Wasser an.

Man verfährt daher entweder nach §. 175 oder nach §. 178. — Auch mit chromsaurem Bleioxyd lassen sich solche Substanzen recht gut verbrennen; doch hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dasselbe in einem verschlossenen Rohre erkalten zu lassen.

In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

b. Flüssige Körper.

α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

§. 180.

1. Zur Analyse flüchtiger Körper bedarf man der sämmtlichen in §. 174 angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Das Verbrennungsrohr wähle man länger, es mag bei minder flüchtigen Substanzen 50, bei flüchtigeren 60 Centimeter lang sein. Weiter hat man erstens ein Rohr oder einen Kolben zur Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 175, und ferner kleine Glaskugeln zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit. Diese Kugeln verfertigt man in folgender Art:

Man zieht eine etwa 30 Cm. lange, etwa 8 Mm. weite Glasröhre so aus, wie es Fig. 116 (a. f. S.) zeigt, schmelzt bei *d* ab und bläst *A* so auf, wie es Fig. 117 (a. f. S.) zeigt. Man schneidet alsdann bei *β* durch und hat jetzt eine Kugel fertig. In gleicher Weise stellt man sich weitere dar. Man hat dabei zu beachten, dass das Rohr nicht zu kurz werden darf, damit die Feuchtigkeit des Mundes nicht bis in die Kugeln gelangen kann. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmelzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit

taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme Kügelchen dringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelröhrchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmelzt alsdann die Spitze zu. — Die Beschickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem Rohre oder Kolben, in welchem das Kupferoxyd erkaltete, zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr bringt. Alsdann versieht man eines der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt die Kugel und Spitze in die Röhre fallen (Fig 118). Man bringt nun eine 6 bis 9 Cm. hohe Schicht Kupferoxyd, alsdann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmässig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd [vergl. §. 66. 1.] oder auch aussen oxydirte Kupferdrehspäne zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn kein oder nur ein enger Canal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre.)

Fig. 116.

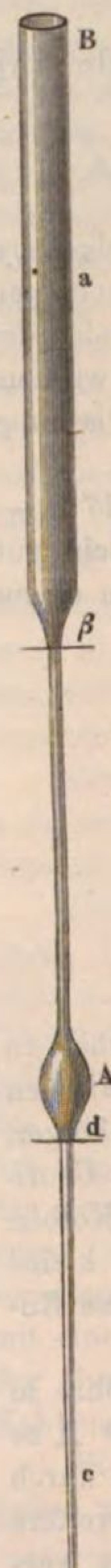


Fig. 117.



Fig. 118.



Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines

Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hinter die Röhre, damit der Schnabel heiss werde und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle. Man bewirkt dadurch ein Ausfliessen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt, und somit beginnt die Gasentwickelung. Durch sehr allmähliches Erwärmen der ersteren, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmässiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmählich, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem Apparate geschleudert. — Zuletzt umgibt man die ganze Röhre mit Kohlen und verfährt wie gewöhnlich. — Schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

2. Da sich bei Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und grossem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei ätherischen Oelen, auf das in der Umgebung derselben vollständig reducirte Kupfer leicht etwas Kohlenstoff absetzt, so vertheilt man die zur Analyse erforderliche Quantität, welche etwa 0,4 Grm. beträgt, besser in drei Kügelchen, die durch Kupferoxydschichten zu trennen sind.

3. Hat man mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten zu thun, so entleert man die Kügelchen zweckmässig vor der Verbrennung. Man verbindet die gefüllte Röhre zu dem Ende mit der Luftpumpe und verdünnt die Luft im Rohre durch einen einfachen Zug. Hierdurch dehnt sich die in jedem Kügelchen enthaltene Luftblase aus und treibt das Oel heraus, welches von dem Kupferoxyde eingesaugt wird.

4. Fürchtet man, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs durch das Kupferoxyd nicht vollständig geschehen möchte, so beendet man das Verbrennen im Sauerstoffstrome, den man aus im hinteren Theile der Röhre liegendem chlorsauren oder überchlorsauren Kali entwickelt (vergl. §. 177).

5. Soll die Verbrennung in dem in §. 178 beschriebenen Apparate (im Sauerstoffstrome) ausgeführt werden, so müssen die Kügelchen in eine feine lange Spitze ausgezogen und fast ganz mit der Flüssigkeit angefüllt werden. Man schmelzt alsdann die Spitze zu und bringt die Kügelchen, ohne sie zu öffnen, in das Verbrennungsrohr. Sobald der vordere und hinterste Theil des Rohres im Glühen ist, nähert man der Stelle, an welcher das erste Kügelchen liegt, eine glühende Kohle, und bewirkt so, dass es durch die Ausdehnung der Flüssigkeit platzt. Nachdem der Inhalt des ersten verbrannt ist, erhitzt man das zweite etc. — Diese Methode für ganz flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, anzuwenden, ist jedoch nicht wohl möglich, da bei solchen Explosionen nicht zu vermeiden sind.

6. Die Art, wie flüchtige Flüssigkeiten nach der Methode von Cloëz verbrannt werden, ist im §. 192 beschrieben.

Flüssige Körper.

β. Nichtflüchtige (z. B. fette Oele).

§. 181.

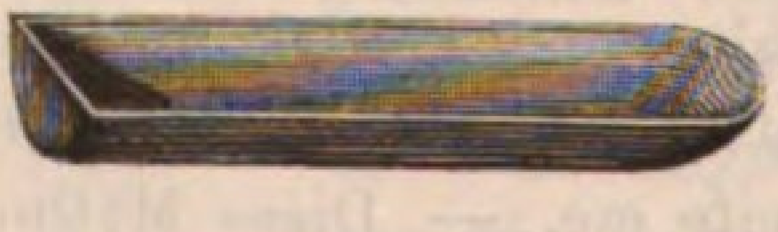
Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder 1. chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit chlorsaurem, beziehungsweise überchlorsaurem Kali an, oder man vollführt sie 2. in dem in §. 178 beschriebenen Apparate.

1. Im Falle 1. verfährt man im Allgemeinen nach §. 176 oder 177. Die Substanzen wägt man in einem kleinen, beim Wägen in einen Blechfuss (Fig. 119) zu stellenden Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 6 Cm. lange Lage Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali, oder aber chromsaures Bleioxyd, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfliessen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfliesse, und zwar in der Art, dass das erste $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Canal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie alsdann mit — in einer Röhre oder einem Kolben erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt wird, legt zwischen heissen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmässig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen. Bei seiner Anwendung gibt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, Fig. 120, schmelzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 6 Cm. weit mit chromsaurem Bleioxyd oder (mit chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben. — Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd ist Zusatz von saurem chromsauren Kali zu empfehlen (§. 176).

Fig. 119.



Fig. 120.



2. Sollen Fette oder ähnliche Körper im Sauerstoffstrom in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so wägt man sie in einem Porzellan-, Kupfer- oder Platinschiffchen, schiebt sie darin in die Röhre ein und füllt den hinteren Theil der Röhre, wie oben angegeben, mit Kupferoxyd. Die Verbrennung muss sehr sorgfältig geleitet werden. Sobald das im vorderen und hinteren Theile der Röhre befindliche Kupferoxyd glüht, nähert man der Substanz eine Kohle. Die bei der trockenen Destillation entstehenden flüchtigen Producte verbrennen auf Kosten des Kupferoxyd. Wenn man merkt, dass dieses an der Oberfläche reducirt ist, lässt man mit dem Erhitzen der Substanz nach und fährt erst dann wieder fort, wenn sich das Kupfer im Sauerstoffstrome wieder oxydirt hat. Zuletzt sorgt man, dass alle im Schiffchen gebliebene Kohle im Sauerstoffgase verbrenne.

3. In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

Anhang zu A. zu §. 174 bis §. 182.

§. 182.

1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.

a. Der v. Liebig'sche Kaliapparat ist mannigfach modificirt worden. Ich sehe von den Umgestaltungen ab, welche weniger in Aufnahme gekommen sind, und mache hier nur auf den Geissler'schen Kaliapparat aufmerksam (Fig. 121). Derselbe steht ohne Unterstützung, bietet Sicherheit, dass das Gas die Kalilauge dreimal durchdringt, und macht ein Herausschleudern der Kalilauge fast unmöglich. Er wird daher von manchen Chemikern dem oben angegebenen vorgezogen. Das Füllen und Entleeren des Appartes ist sehr einfach. Zu ersterem Behufe taucht man *a* in die Kalilauge und saugt an *b*, zu letzterem kehrt man den Apparat um und bläst nöthigenfalls in *a*.

Fig 121.

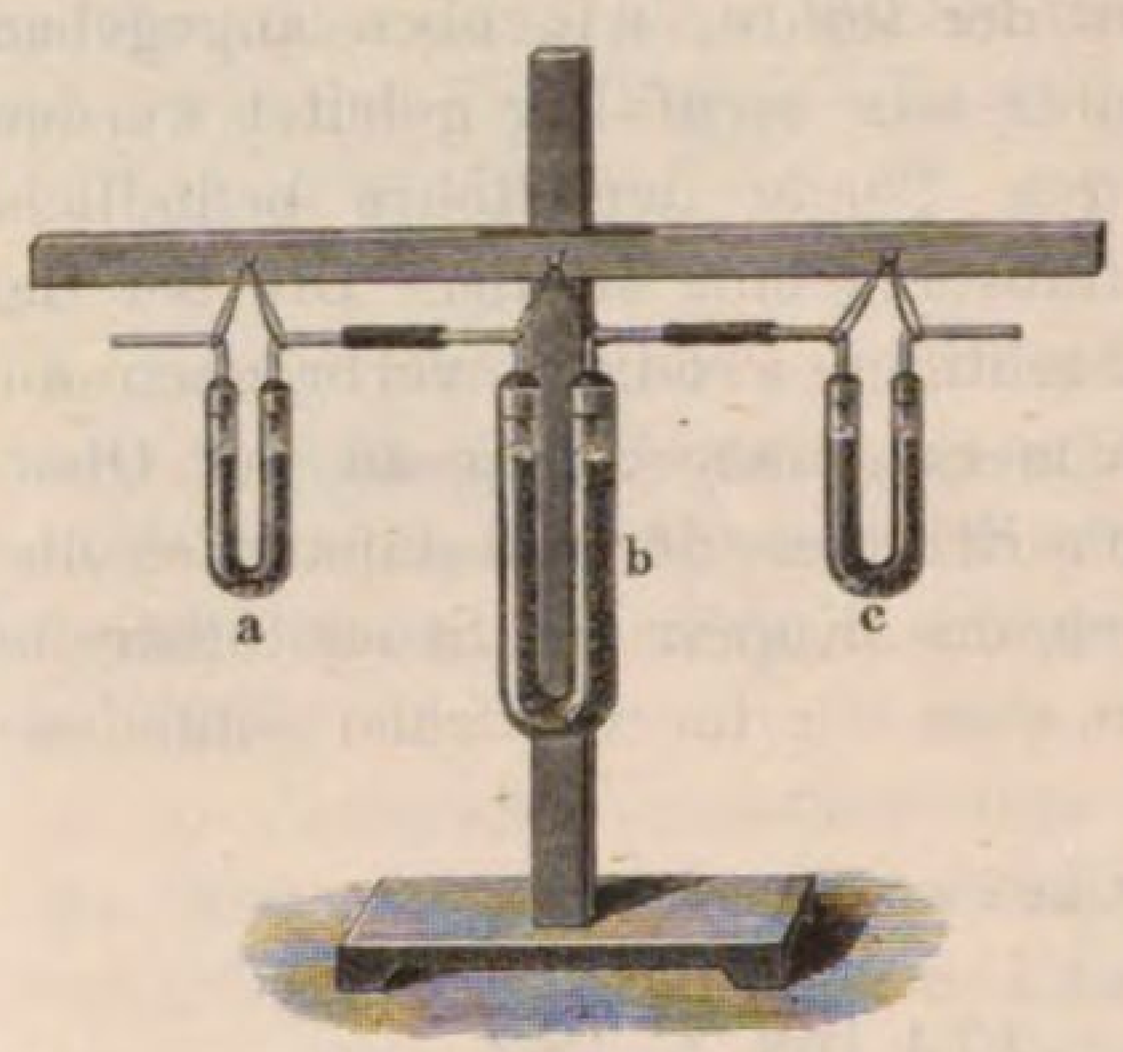


b. G. J. Mulder*) hat den Kalilauge enthaltenden Kugelapparat durch einen ganz anderen Absorptionsapparat ersetzt und zwar durch denselben, welcher bereits Seite 368 Erwähnung gefunden hat. Mit dem Chlorcalciumrohre wird zunächst das U-förmige Röhrchen *a* (Fig. 122 a. f. S.) verbunden. Es enthält kleine Stückchen Glas, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln Asbestpfropfen. An dieses schliesst sich das zu $^7/_8$ mit körnigem Natronkalk (etwa 20 Grm.)

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 2.

zu $^1/_8$ (oben im zweiten Schenkel) mit Chlorcalcium (etwa 3 Grm.) gefüllte U Rohr *b* und an letzteres das mit Kalihydratstückchen gefüllte Röhrchen *c*.

Fig. 122.



a und *b* sind zusammen gewogen, *c* dient nur zum Schutz von *b* und ist nicht gewogen. — Das Schwefelsäureröhrchen dient dazu, den Gang der Gasentwickelung zu beobachten; es ist hinreichend Schwefelsäure darin, wenn der untere Theil durch dieselbe eben gesperrt ist. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht des Röhrchens nicht mehr als 1 Milligramm zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. Verschliesst man das Röhrchen nach gemachtem Gebrauche mit Kautschukkäppchen, so kann man es sehr oft gebrauchen. — Die Schwefelsäure hat anderen Flüssigkeiten gegenüber den Vortheil, dass sie anzeigt, ob die Verbrennung eine vollständige war, oder nicht; denn im ersteren Falle bleibt sie farblos, im zweiten aber färbt sie sich durch die entweichenden Kohlenwasserstoffe braun, und dann können vollkommen genaue Resultate nicht erwartet werden. — Die Absorption der Kohlensäure durch das Natronkalkrohr erfolgt eben so rasch als vollständig; selbst wenn man einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, zehnmal schneller als es je bei einer Elementaranalyse geschieht, wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen. Die fortschreitende Absorption der Kohlensäure gibt sich durch die Erwärmung des Natronkalkes zu erkennen; das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen könnte, wird von dem oben im zweiten Schenkel enthaltenen Chlorcalcium zurückgehalten. Die Korke der Absorptionsröhre werden, eben so wie die der anderen, mit Lack überzogen. — Eine gefüllte Natronkalkröhre wiegt etwa 40 Grm. — Man gebraucht sie das erste Mal allein; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche besonders gewogen wird. Selten hat dann die zweite Röhre an Gewicht zugenommen und man kann in dem Fall die erste Röhre (in Verbindung mit der zweiten) ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein etc. — Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr gehen lässt, sind zuletzt die Röhren mit Sauerstoff gefüllt. Trägt man nun Sorge, dass die zu wägenden vor dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt werden, so kann man zuletzt das Durchleiten von Luft ersparen. — Beim Wägen verschliesst M u l d e r die Enden der Glasröhrchen mit aus Kautschukschlauch dargestellten Käppchen.

Der Mulder'sche Absorptionsapparat ist ganz besonders geeignet, wenn die Kohlensäure mit einem anderen Gase gemengt ist. Er sichert vollständige Absorption, lässt kein Wasser abdunsten und bietet auch bei plötzlich eintretender zu rascher Gasentwickelung volle Sicherheit.

2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.

Wie oben erwähnt, bestimmt man bei der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Körper den Sauerstoff aus dem Verluste. Früher kannte man keine Methoden zur directen Bestimmung, jetzt kennt man solche zwar, sie kommen aber nur ganz ausnahmsweise zur Anwendung, weil sie umständlich sind und nur bei grosser Vorsicht genaue Resultate liefern. Ich führe zuerst die v. Baumhauer'sche Methode an, die erste, welche zum genannten Zwecke in Vorschlag gekommen ist, sodann die kürzlich von Stromeyer und von Maumené veröffentlichten Verfahrungsweisen.

a. Nach v. Baumhauer*) wird die zu untersuchende organische Substanz wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt. Die Kohlensäure und das Wasser werden wie üblich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparates stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine (und zwar die hinter der Röhre befindliche) mit Sauerstoffgass gefüllt ist. Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet und hierdurch letzteres wieder oxydirt. Ist der Apparat abgekühlt, so wird, wie dies auch vor der Anstellung der Analyse geschah, der Gasgehalt in den zwei getheilten Röhren abgelesen und dann erst das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Nach Anbringung der Correctionen für den Barometer- und Thermometerstand wird das Volumen des Gases, welches nach der Verbrennung in den beiden Röhren enthalten ist, von dem vor der Verbrennung darin enthaltenen abgezogen; die Differenz ist die Menge Sauerstoff, die durch das reducirte Kupfer wieder aufgenommen wurde. Zieht man diese Menge ab von derjenigen, welche in der gewogenen Kohlensäure und dem gewogenen Wasser enthalten ist, so erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz. Da der ganze Gasgehalt des Apparates nicht genau bekannt sein kann, so können auch die Resultate nur dann genau ausfallen, wenn Druck und Temperatur zu Anfang und zu Ende des Versuches nahezu gleich sind; auch darf sich das Volumen der Röhre nicht verändert haben. Die Resultate, welche Baumhauer bei Analysen von Oxalsäure und von oxalsaurem Bleioxyd erhielt, sind sehr befriedigend, wie folgende Belege darthun:

0,9895 Grm. Oxalsäure gaben 0,969 Kohlensäure und 0,203 Wasser. Das corrigirte Gasvolumen des gesammten Apparates war vor der Ver-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 228.

brennung 485,90 Cubikcentimeter, und nach der Verbrennung 360,33 CC. Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung der Oxalsäure, so ergibt sich:

	berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff	12	26,66	26,71
Wasserstoff	1	2,23	2,28
Sauerstoff	32	71,11	71,32
	45	100,00	100,31

Bei der Analyse des oxalsauren Bleioxyds wurde 16,30 Proc. Sauerstoff gefunden, während die Berechnung 16,26 verlangt.

b. Maumené*) verbrennt die organische Substanz anstatt mit Kupferoxyd mit Bleiglätte, der, um das Schmelzen zu verhindern, $^1/_4$ phosphorsaurer Kalk beigemengt ist. Man erhält so Kohlensäure und Wasser wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, aber zugleich metallisches Blei. Um dies als Regulus zu erhalten, mischt man nach der Verbrennung den Inhalt des Rohres mit etwa der doppelten Menge reiner Glätte, bringt die Masse in einen Tiegel, bedeckt mit einer Lage reiner Glätte und erhitzt zum Schmelzen. Der erhaltene Regulus wird schliesslich gereinigt und gewogen. Man erhält den Sauerstoff der Substanz, wenn man den in der Kohlensäure und den im Wasser enthaltenen addirt und davon den abzieht, welcher dem erhaltenen Blei entspricht.

c. Stromeyer's Verfahren**) beruht auf der Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers, beziehungsweise Kupferoxyduls. Er nimmt den Rückstand mit einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, besser von schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure auf und titrirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon. $Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2FeCl$ oder $Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2CuCl + HO + 2FeCl$. Man ersieht, es mag aus Kupferoxyd Kupfer oder Kupferoxydul entstehen, für 1 Aeq. Sauerstoff, welches abgegeben ist, erhält man $2FeCl$ oder $2FeO$. — Addirt man schliesslich den in Kohlensäure und Wasser enthaltenen Sauerstoff und zieht für je 2 Aeq. gefundenen Eisenoxyduls 1 Aeq. Sauerstoff ab, so erhält man den in der Substanz enthaltenen Sauerstoff. — Da das anzuwendende Kupferoxyd frei sein muss von Kupferoxydul, so stellt man es aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd durch Erhitzen in einem Glaskolben (nicht in einem Tiegel) dar. So bereitetes Oxyd eignet sich zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung weniger gut, weil sich die Kohlensäure und der Wasserdampf sehr rasch entwickeln. Stromeyer räth daher, die Bestimmung des Sauerstoffs nicht mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu verbinden, sondern mit einer besonderen Portion der Substanz vorzunehmen. Da das erwähnte Kupferoxyd sehr reducibel ist, so gebraucht man viel weniger davon, als von dem groben Oxyd. Organische Stoffe, welche so viel Sauerstoff ent-

*) Compt. rend. 55. 432; Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 487.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm 117. 247.

halten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern etwa dreimal so viel desselben, als nach der Berechnung nothwendig ist, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Der Sicherheit wegen nimmt man aber noch etwas mehr als diese Menge. — Dem Kupferoxyd mengt man die Hälfte seines Gewichtes von trockenem kohlensauren Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Der Schwefel in organischen Substanzen verbrennt mit dem Gemenge zu schwefelsaurem Natron. — Chlor liefert Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen, dass dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Bei stickstoffhaltigen Körpern ist die Methode bedenklicher, Nitroverbindungen lieferten zu viel reducirtes Kupfer, weil Oxydationsstufen des Stickstoffs entwichen, bei anderen Stickstoffverbindungen aber war das Resultat ein nahezu richtiges.

Man mischt die Substanz mit dem Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron in einem glatten Schälchen mittelst eines kleinen Löffels, füllt das Gemenge mit Hülfe eines Trichterchens in die Glasröhre und gibt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere körnt man wie Schiesspulver, indem man es mit $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz anmacht, durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser treibt, dann trocknet und vom Staube durch Absieben befreit. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder Kautschukschlauches mit einer fein ausgezogenen vorn offenen Glasröhre. Nach dem Aufklopfen der Röhre erhitzt man wie gewöhnlich langsam fortschreitend von vorn nach hinten. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmelzt man die Oeffnung des Glasröhrchens zu und lässt erkalten. Man bringt den Inhalt der Röhre mit den Stücken der Glasröhre, wenn es nicht anders geht, in eine Digerirflasche; zum Auflösen dient eine von Eisenoxydul und Salpetersäure freie, 8 Proc. Eisenoxyd enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Man nimmt die doppelte Menge, welche der Berechnung nach genommen werden müsste und die man aus der gewöhnlichen Bestimmung des Sauerstoffs aus dem Verlust (die hier controlirt werden soll) kennt, und setzt etwas mehr aus destillirter Säure bereitete verdünnte Schwefelsäure zu, als zur Sättigung des kohlensauren Natrons und zur Auflösung des Kupferoxyds erforderlich. Die Digerirflasche versieht man mit Mohr's Kautschukventil (wenn man nicht vorzieht, einen Kohlensäurestrom durchzuleiten) und erhitzt vorsichtig, bis alles Kupfer gelöst ist. Bleiben in Folge zu starker Erhitzung rothe Flecken am Glase, so giesst man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung in einen Literkolben ab, erhitzt die Röhrenstücke mit einer geringen Menge Eisenchlorid und Salzsäure und bringt diese Lösung zur anderen. Man verdünnt mit Wasser. Ist die Lösung nicht von der Farbe des Kupfervitriols, sondern gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon somit noch zuzusetzen ist. Man füllt schliesslich mit Wasser bis zur Marke, mischt und verwendet zur Titrirung $^1/_4$ Liter, welches noch mit etwa $^1/_4$ Liter Wasser verdünnt

wird. Um den Fehler zu corrigiren, welcher daraus entsteht, dass eine schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Flüssigkeit mehr Chamäleonlösung zur Färbung gebraucht, als Wasser, löst man $^1/_4$ des verwendeten Kupferoxyds (des feinen und des gekörnten) in verdünnter Schwefelsäure, fügt $^1/_4$ der oben genannten Eisenoxydsulfatlösung zu, bringt auf $^1/_2$ Liter und setzt nun von derselben, aber zu diesem Zweck zehnfach verdünnten, Chamäleonlösung zu, bis zur Entfärbung und Röthung. Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen gaben sehr befriedigende Resultate*).

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer zweiten den Stickstoff im gasförmigen Zustande, als Platinsalmiak, oder durch Neutralisation des aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniaks, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

§. 183.

1. Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Was-

*) Zur Verdeutlichung führe ich eine Analyse mit den Details nachstehend an: 0,202 Grm. Rohrzucker mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO_2 gemengt und noch 3,0 Grm. gekörntes Kupferoxyd vorgelegt. In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd à 8 Proc. Fe_2O_3 und 8 CC. destillirtem Schwefelsäure-Hydrat gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt, erforderten in zwei Versuchen 48,6 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder 0,020408 Sauerstoff waren. Zu einer Auflösung von 0,75 feinem und 0,75 Grm. gekörntem CuO in verdünnter Schwefelsäure, vermischt mit 12,5 CC. Eisenoxydlösung und Wasser bis zu $^1/_2$ Liter, wurden bis zur Röthung verbraucht 0,9 CC. Diese von 48,6 abgezogen, bleiben 47,7, welche, multiplicirt mit 4, liefern 190,8 = 0225071 O. Das macht für 1 At. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) 190,5 O statt 192 (24 At.), welche wirklich erforderlich sind.

serdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer, sehr geringer, bei sehr sauerstoffreichen Körpern aber doch nicht unbedeutender Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparate befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 174 etc.) beschriebenen Verfahrungsweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparate nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man beseitigt diesen Uebelstand einerseits, indem man recht innig mischt, langsam verbrennt und — wenn möglich — chromsaures Bleioxyd, sowie die Mitanwendung chromsauren oder chlorsauren Kalis vermeidet (denn bei ihrem Gebrauche und raschem Verbrennen ist die Stickoxydentwickelung bedeutender als bei der Anwendung reinen Kupferoxyds und bei langsamem Erhitzen des innigen Gemenges), andererseits, indem man eine um 12 bis 15 Cm. längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 9 bis 12 Cm. lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne (§. 66. 5.) hineinbringt. (Die Kupferdrehspäne können nicht durch aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffs reducirtes Kupferpulver ersetzt werden, da dieses Wasserstoff hartnäckig zurückhält und in Folge dessen merkliche Mengen von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt, Schrötter, Lautemann, Journ. f. prakt. Chem. 77. 316.) Bei der Verbrennung erhitzt man dieselben zuerst zum Glühen und erhält sie darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich verbindet, und in reines Stickgas. — Weil diese Wirkung nur von ganz glühendem Kupfer ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig im Glühen bleibe. — Da das metallische Kupfer, frisch reducirt, Wasserstoffgas, nach längerem Aufbewahren Wasserdampf an seiner Oberfläche verdichtet zurückhält, so muss dasselbe heiss — wie es aus dem auf 100° C. erhitzten Trockenschranke kommt — in die Röhre gebracht werden. v. Liebig empfiehlt, den Kupferdrehspänen durch Einpressen in eine Röhre cylindrische Form zu geben. Sie können so leicht und rasch in die Verbrennungsröhre gebracht werden.

2. Sollen stickstoffhaltige Körper in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so müssen Röhren von etwa 80 Cm. Länge angewendet werden. Der vordere Theil derselben wird alsdann ebenfalls mit einer 15 bis 18 Cm. langen Schicht blanker Kupferdrehspäne gefüllt. Man hat Sorge zu tragen, dass wenigstens die vordere Hälfte derselben sowohl während des Ausglühens im Luftstrom, als auch bei der Verbrennung unoxydirt bleibt. — Ist die Operation beendigt, so schliesst man den Sauerstoffhahn, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation des

metallischen Kupfers eintritt, und öffnet statt dessen den des Luftgasometers ein wenig, so dass die Röhre im langsamen Luftstrome erkaltet.

3. Die Art, wie Cloëz den Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Körpern verbrennt, ist im §. 192 beschrieben.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauche. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der anderen wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak oder durch Neutralisation bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen bloss das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *absolute* oder *quantitative*, die anderen *relative* oder *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten diejenigen heraus, welche sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 184.

aa. Nach v. Liebig*).

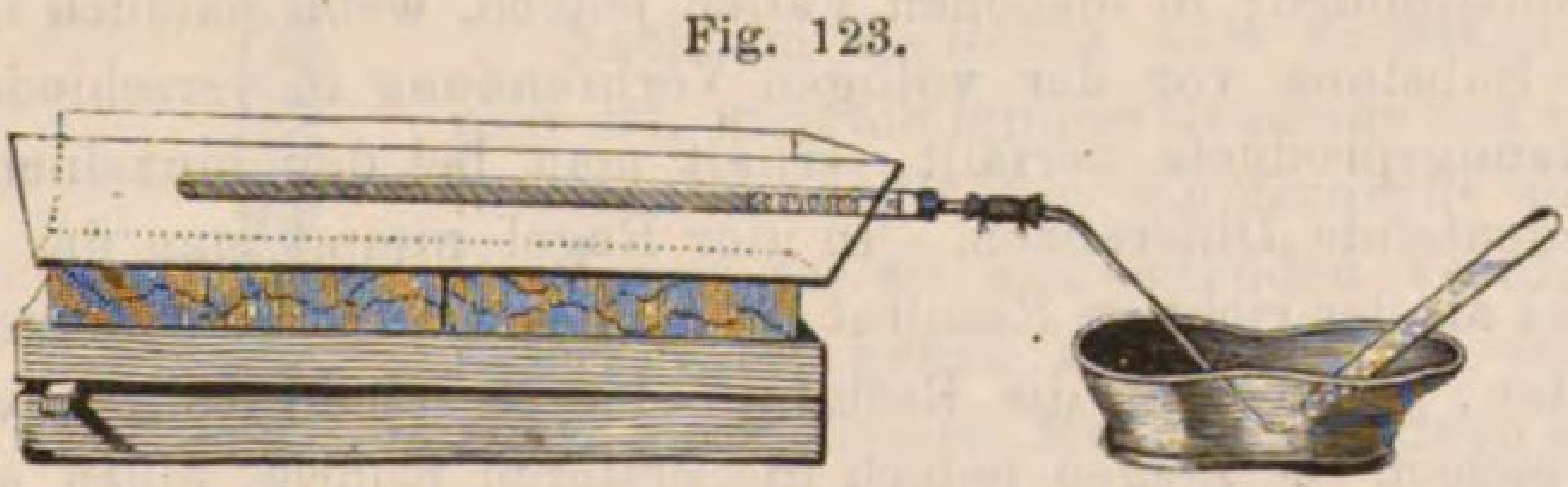
Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältnisse zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen. Zu ihrer Ausführung sind 6 bis 8 etwa 30 Centimeter lange, 15 Millimeter im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glase erforderlich, ferner ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glase, siehe Fig. 124 (a. S. 592).

Man bringt in den hinteren Theil des 60 Cm. langen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd,

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper. Zweite Auflage S. 66.

mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, aufs Innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, gibt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen an, so dass wenigstens ein 12 Cm. langes Stück mit solchen erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohre, legt sie in den Verbrennungsofen und umgibt zuerst den vorderen Theil mit glühenden Kohlen, während man den, an welchem die Mischung liegt, durch einen Schirm schützt, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor, indem man den Schirm je um 3 Cm. zurücksetzt. Wenn etwa $^1/_4$ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbrennungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz*) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu $^3/_4$ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des Quecksilbers ausfliesst, und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxydgas beigemengt war. (Diese Probe muss in der Mitte und gegen Ende der Operation wiederholt werden, wenn man volle Sicherheit über die Abwesenheit des Stickoxyds in allen Röhren haben will.) Nach diesem vorläufigen Versuche füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der anderen (Fig. 123), indem man die Erhitzung langsam und gleichmässig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 bis 8 Röhren gestattet**),

Fig. 123.



oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. — Der vordere Theil des Verbrennungsrohres ist während der ganzen Operation in starkem Glühen zu erhalten.

*) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblase darin bleibt, giesst man dasselbe durch eine Trichterröhre ein, welche bis auf den Boden des zu füllenden Rohres reicht, kehrt die mit dem Finger verschlossene Röhre einmal um, so dass sich die grosse Luftblase mit etwaigen kleinen vereinigt, und füllt zuletzt auch den noch leeren Theil an.

**) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „Das chem. Laboratorium zu Giessen" von J. P. Hofmann. Heidelberg 1842.

Wenn sämmtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der anderen auf folgende Art. Man taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (Fig. 124) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aussen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 13) und bemerkt das Volum. Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten Pipette β in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst, befördert die Absorption der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt wie oben das Quecksilber innen und aussen ins Niveau und liest ab. — (Den Druck, welchen die kleine Flüssigkeitssäule der Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlensäuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliesspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. In der Regel nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist als um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend grösseren Stickstoffgehalt als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Falle dieselben nicht mit in Rechnung.

Fig. 124.



Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn 1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff, ohne dessen Volum zu verändern, und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — 1 Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff $= 4 \times 6 = 24$, 1 Aeq. Stickstoff $= 14$. Hätten wir demnach in 100

Thln. 26 Thle. Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,17 Thle. Stickstoff, denn 24 : 14 = 26 : x; x = 15,17.

Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei relativ geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trüglich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

bb. Nach Bunsen*).

Die Methode gibt schärfere Resultate, kostet aber mehr Zeit und Mühe und erfordert auch grössere Geschicklichkeit, als die in aa. angegebene.

Man zieht zunächst eine etwa 38 Cm. lange, 2 Cm. weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glas am einen Ende so aus, wie es Fig. 125 A darstellt, und verengt dann, sowie es die Fig. 125 B zeigt, die Stelle *a*. Die letztere Manipulation ist nöthig, um der Röhre die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen den beim Glühen eintretenden, von innen nach aussen wirkenden Druck zu ertheilen. Der ausgezogene Theil muss überhaupt stark im Glase bleiben.

Fig. 125.



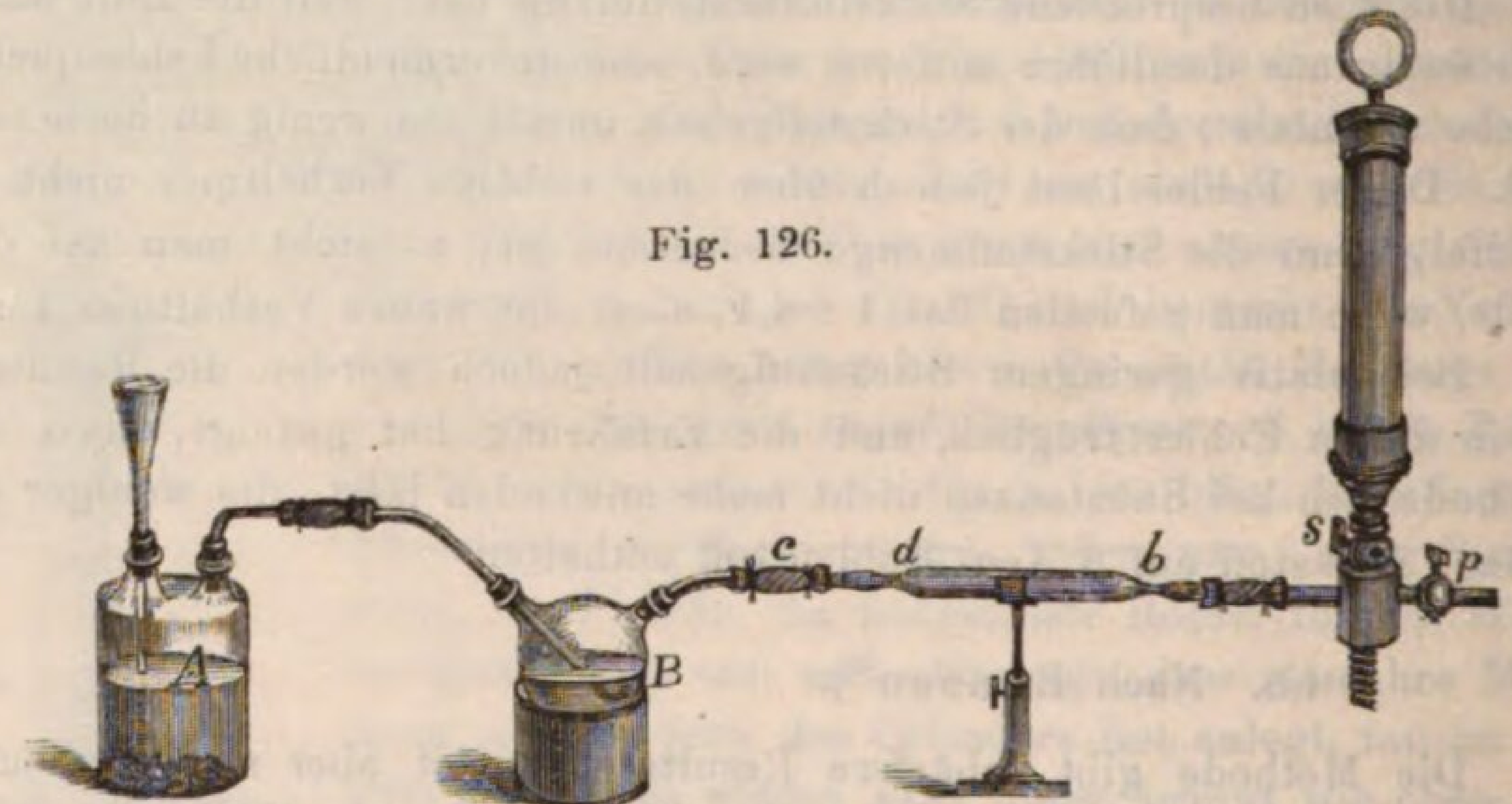
Nachdem die Röhre aufs Vollständigste gereinigt ist, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grm. lockeren ausgeglühten Kupferoxyds mit 3 bis 5 Centigrm. der zu analysirenden Verbindung (die indess nicht genau abgewogen zu sein braucht) nebst einer kleinen Menge von reinen Kupferdrehspänen (§. 66. 5.) in die Röhre gebracht. Man zieht alsdann auch deren anderes Ende, 17 bis 20 Cm. von dem bereits verengten Theile entfernt, in gleicher Weise aus, wie es zuvor angegeben. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder auch an beiden Enden zugeschmolzenen Haarröhrchen in die Röhre gebracht.

Man verbindet jetzt die Röhre, so wie es die Fig. 126 (a. f. S.) zeigt, einerseits mit der mit Schwefelsäure halb gefüllten Kugel *B*, in welcher das aus *A* sich entwickelnde Wasserstoffgas getrocknet wird, andererseits mit der Handluftpumpe, deren Hahn *p* geöffnet ist.

*) Siehe Kolbe's Abhandlung im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente zur ersten Auflage S. 200.

Wenn auf diese Weise das Wasserstoffgas (welches aus *p* austritt) lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher sein kann,

Fig. 126.



dass alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet *A*, klemmt *c* mit einer Klemmschraube zusammen, zieht den Stempel der Luftpumpe rasch in die Höhe und schliesst darauf den Hahn *s* sogleich wieder. Das Wasserstoffgas in der Röhre ist hierdurch verdünnt worden, und man kann somit jetzt, ohne ein Aufblasen befürchten zu müssen, die Röhre bei *d* mit dem Löthrohre abschmelzen. Man evacuirt jetzt möglichst vollständig und schmelzt alsdann die Röhre auch bei *b* ab.

Da sich das so vorgerichtete Rohr beim Glühen auf gewöhnliche Art unfehlbar durch den Druck des Gases aufblasen würde, so bedient man sich der in Fig. 127 abgebildeten, aus starkem Eisenblech dargestellten Form.

Die beiden Hälften passen genau auf einander und umschliessen einen hohlen cylindrischen Raum von 30 Cm. Länge und 5 bis 6 Cm.

Fig. 127.

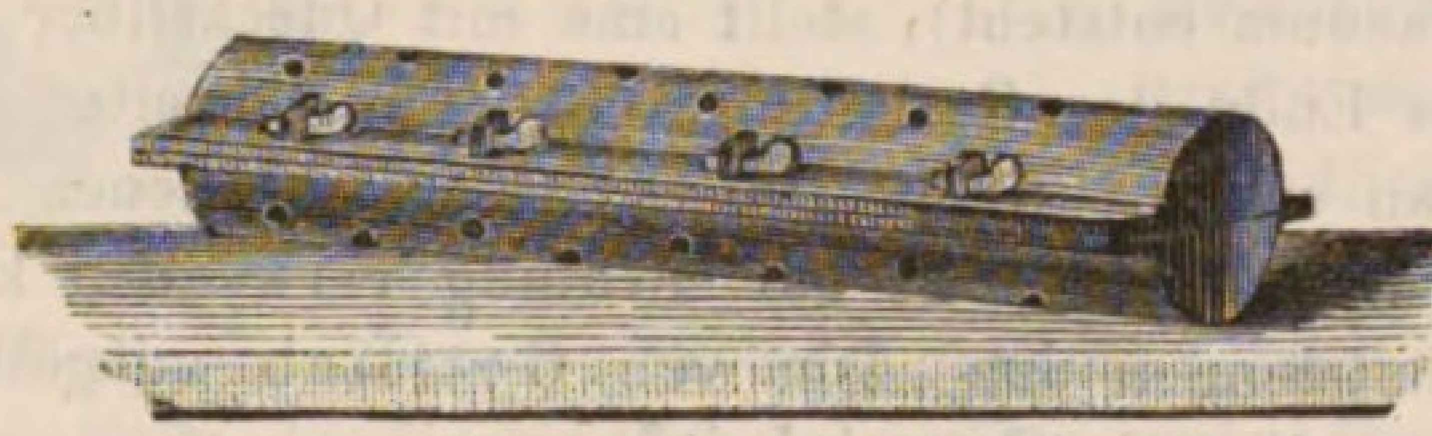


Durchmesser. Man füllt beide mit frisch bereitetem Gypsbrei, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare beimischt, drückt die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte ein, deckt die andere, sobald der Brei anfängt zähe zu werden, darauf und schliesst die Form mit

kleinen eisernen Keilen (siehe Fig. 128). Die bauchige Wand jeder Halbform hat 10 bis 12 Löcher, um den Wasserdämpfen etc. einen Ausgang zu gestatten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen langsam zum dunkelen Rothglühen erhitzt. Sobald der

Fig. 128.



Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt und die mit glühenden Kohlen ganz umlegte Form durch und durch glüht, bedeckt man die Kohlen mit Asche und setzt das Glühen auf diese Art noch eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre vorsichtig heraus; sie muss matt und undurchsichtig sein und eine blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur zu hoch gewesen, so findet sich das Rohr öfters an einer Stelle aufgeblasen. Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass der gasförmige Inhalt in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre (S. 26), in deren Wölbung man einen Wassertropfen gebracht hat (§. 16), aufgefangen wird. Das an und für sich schon feuchte Gas wird hierdurch mit Wasserdampf gesättigt. Es ist nicht nöthig, den ganzen Gasinhalt des Verbrennungsrohres in die Messröhre zu bringen, doch räthlich, ein möglichst grosses Gasvolumen zu der folgenden Analyse anzuwenden.

Man notirt jetzt Barometer-, Thermometer- und Quecksilberstand, schiebt dann eine befeuchtete, an einen Eisen- oder Platindraht angeschmolzene Kalihydratkugel ein und lässt durch sie das kohlensaure Gas absorbiren. Nachdem man durch Einschieben einer zweiten unbefeuchteten Kalihydratkugel das rückständige Stickgas getrocknet hat, wird es gemessen. Reducirt man die Volumina auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und trockenen Zustand, so erfährt man das relative Verhältniss der Kohlensäure und des Stickgases und somit auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz.

cc. Nach Marchand*), modificirt von Gottlieb**).

Man zieht ein langes Verbrennungsrohr hinten in eine offene Spitze aus und bringt erst einen Asbestpfropf, dann die Mischung von 0,1 bis 0,12 Grm. Substanz mit viel Kupferoxyd, ferner 6 Cm. reines Kupferoxyd, 12 bis 14 Cm. Kupferdrehspäne und endlich 6 Cm. gröblich gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium in die Röhre. Man verbindet jetzt die Röhre

*) Journ. f. prakt. Chem. 41. 177.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm 78. 241.

vorn mit einer rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre, deren abwärts gehender Schenkel 80 Cm. lang ist, und leitet sodann durch die ausgezogene Spitze zwei Stunden lang getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat; gegen Ende muss das Gasleitungsrohr unter das Quecksilber der Wanne tauchen. Man schmelzt nunmehr die Röhre hinten ab, erhitzt das reine Kupferoxyd (dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, wodurch ein Vacuum entsteht), stellt eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre über das Ende der Gasleitungsröhre und schreitet dann zur Verbrennung. Man erhält 90 bis 100 CC. Gas, von denen man etwa die Hälfte zur Analyse, den Rest zur Prüfung verwenden kann, ob etwa Stickoxydgas entstanden ist. Die von Gottlieb mitgetheilten Belege zeigen sehr befriedigende Genauigkeit*).

dd. Eine vierte Methode hat Simpson**) mitgetheilt.

Die Verbrennung wird mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgeführt. Das Nähere siehe in der Abhandlung.

2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 185.

aa. Nach Dumas.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist ein graduirter Glascylinder von etwa 200 CC. Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann.

Man bringt in die etwa 70 bis 80 Cm. lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 12 bis 15 Cm. lange Schicht reines und trockenes doppelt-kohlensaures Natron, darauf eine 4 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 bis 0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 15 Cm. lange Lage Kupferdrehspäne***). Die Röhre verbindet man sodann, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit dem Gasleitungsrohre *cf* (Fig. 129), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmählich, während man die Hitze

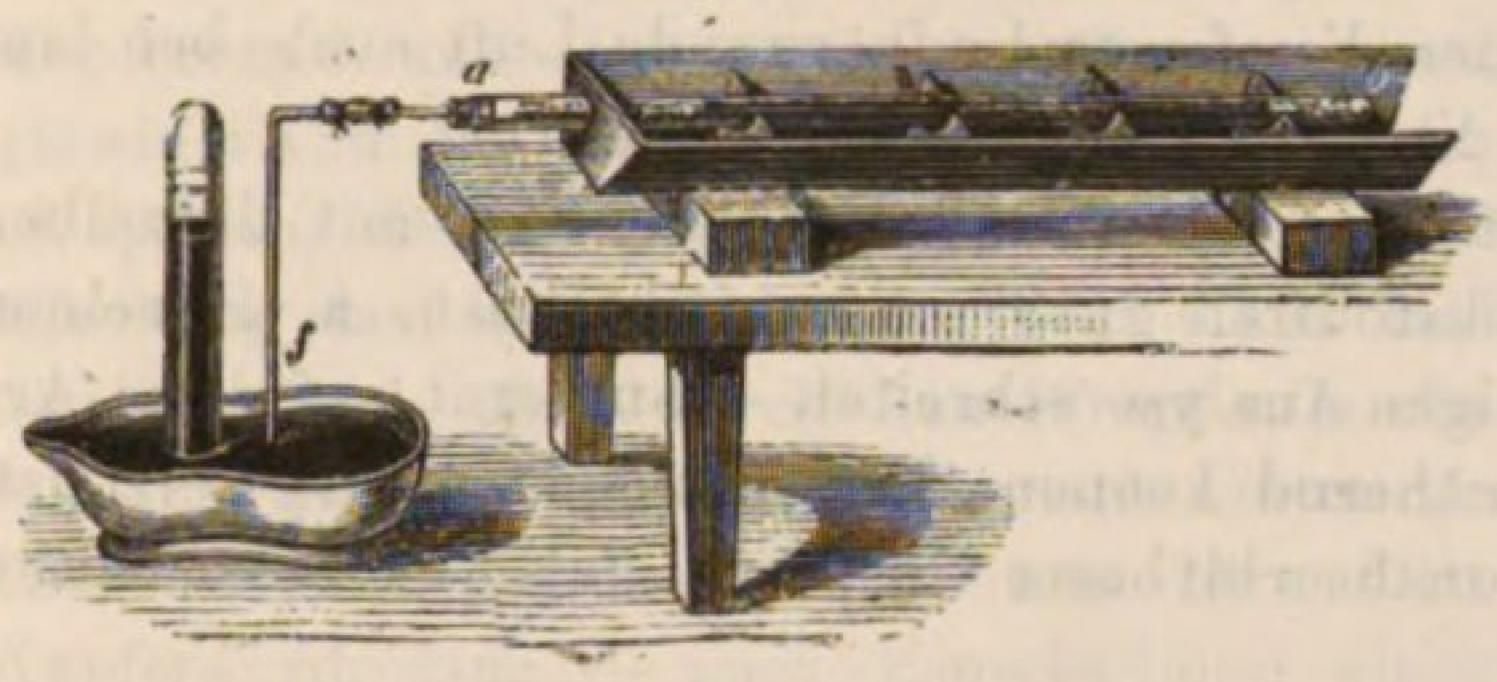
*) Auf derselben Grundlage beruht das von Heintz (Journ. f. prakt. Chem. 55. 229) angegebene Verfahren zur absoluten Bestimmung des Stickstoffs.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 64.

***) Melsens (Annal. d. Chem. u. Pharm. 60. 115) empfiehlt Röhren von 1,10 bis 1,25 Meter Länge und füllt also: doppelt-kohlensaures Natron 10 Cm., gröberes Kupferoxyd 20 Cm., die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit gröberem gemischte Substanz 30 Cm., grobes Oxyd 30 Cm, metallisches Kupfer 20 Cm

durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 6 Cm.) derselben zum Glühen. Das doppelt-kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, taucht man das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber, stürzt einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit den glühenden Kohlen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbirt, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im anderen Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $^2/_3$ mit Quecksilber, zu $^1/_3$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist*), erhitzt, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten fort. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppelt-kohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbirt ist), und bringt denselben in ein grosses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäss, indem man ihn bei dem Transporte mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aussen ins Niveau, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet, nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl.

Fig. 129.



*) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, giesst alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 2 Linien langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt. — Stromeyer empfiehlt dem Kupferoxyd kohlensaures Natron zuzusetzen, um so der Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs von vorn herein entgegenzuwirken (Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 250).

unten „Berechnung der Analysen"). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärirende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt.

Sehr zweckmässig ist es, nach dieser Methode und mit denselben Materialien zuerst eine stickstofffreie Substanz zu verbrennen, z. B. reinen Zucker, ehe man zur gültigen Analyse schreitet. Man lernt auf diese Art die Grösse des Fehlers annähernd kennen, dem man später ausgesetzt ist. Mehr als 1 bis $1\frac{1}{2}$ CC. unabsorbirbares Gas darf dabei nicht erhalten werden.

Bei irgend schwerer verbrennlichen Substanzen räth Strecker*), um sicher vollständige Verbrennung zu bewirken, dem zum Mischen zu verwendenden Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zuzusetzen. Dieselbe verdampft beim Erhitzen und verbrennt gleich einem Sauerstoffstrome alle Kohle. An dem vorderen Theile der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

bb. Nach Simpson**).

Die Grundlage dieser Methode, welche auf alle stickstoffhaltigen Körper angewandt werden kann und auch bei schwer verbrennlichen genaue Resultate liefert, ist die nämliche, wie die des Dumas'schen Verfahrens, in der Ausführung aber finden sich charakteristische Unterschiede. Die Kohlensäure, durch welche die Luft aus der Röhre getrieben wird, entwickelt man aus kohlensaurem Manganoxydul, — die Verbrennung wird auf Kosten von mit Kupferoxyd gemischtem Quecksilberoxyd ausgeführt, — das freie Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer beseitigt, — das Gasgemenge fängt man in einem eigenthümlichen Apparate auf, entfernt in diesem die Kohlensäure durch Kalilauge und bringt dann das Stickgas zum Behufe der Messung in eine graduirte Röhre. Die Messung geschieht über Quecksilber.

Man wähle ein starkes Verbrennungsrohr von etwa 80 Cm. Länge und schmelze es an einem Ende zu. In dasselbe kommt zunächst eine Mischung von 12 Grm. bei 100° C. getrocknetem kohlensauren Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd. (Durch den Zusatz von letzterem wird die durch etwa eingemengte organische Substanzen etc. mögliche Bildung von Kohlenoxydgas sicher verhütet.) Einen Zoll von dem Gemenge entfernt bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dass sich bei horizontaler Lage des Rohres ein hinlänglich weiter Canal bildet und auf jenen 1 Grm. Quecksilberoxyd. Man mischt alsdann die genau abgewogene Substanz, und zwar etwa 0,5 bis 0,6 Grm. mit dem 45fachen Gewicht eines Gemenges von 4 Thln. frisch ausgeglühtem Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, welches Gemenge man zu-

*) Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. I. 878.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 74.

vor bereitet und getrocknet hat, und bringt die Mischung ohne Verlust in das Verbrennungsrohr. Der Mischungsmörser wird mit etwas reinem Kupferoxyd und etwas von der Oxydmischung nachgespült und Alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man schiebt nun wieder einen Asbestpfropf ein. Derselbe bleibt etwa 30 Cm. von dem ersten entfernt, die Mischung darf später keine zu dicke Lage bilden; hierauf, wie auch auf den Umstand, dass durch den Pfropf alle etwa noch in dem Rohre haftenden Theilchen der Mischung nach hinten geschoben werden, ist beim Einschieben des Asbests zu achten. Man füllt jetzt 6 bis 9 Cm. reines Kupferoxyd, dann — nach Einschiebung eines dritten Asbestpfropfes — 20 bis 24 Cm. metallisches Kupfer (durch Reduction körnigen Kupferoxyds im Wasserstoffstrome — oder besser im Kohlenoxydstrome, vergl. S. 589 — bereitet) ein*). Das Rohr wird jetzt vorn ausgezogen und mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer in die Quecksilberwanne tauchenden, unten rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden.

Nachdem durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, legt man das Rohr in den Verbrennungsofen und rüstet jetzt zunächst den Apparat, in welchem das Gasgemenge aufgefangen werden soll. Derselbe ist in Fig. 130 dargestellt. Er fasse etwa 200 CC. und sei hinlänglich stark im Glase; der obere Theil habe 7 bis 8 Millimeter äusseren Durchmesser. Man schiebt ein 5 Cm. langes Rohr von dickem vulkanisirten Kautschuk über die Spitze, so dass es etwa 3 Cm. vorsteht, umbindet es fest mit einer Seidenschnur, schiebt dann ein an beiden Enden abgeschliffenes, 15 Millimeter langes Stückchen eines massiven Glasstabes ein, der denselben Durchmesser hat wie das Kautschukrohr, bis er die Spitze des Gefässes berührt, und befestigt endlich in dem oberen Theile ein Gasleitungsrohr von sehr engem Lumen, von gleichem Durchmesser wie der Glasstab.

Fig. 130.



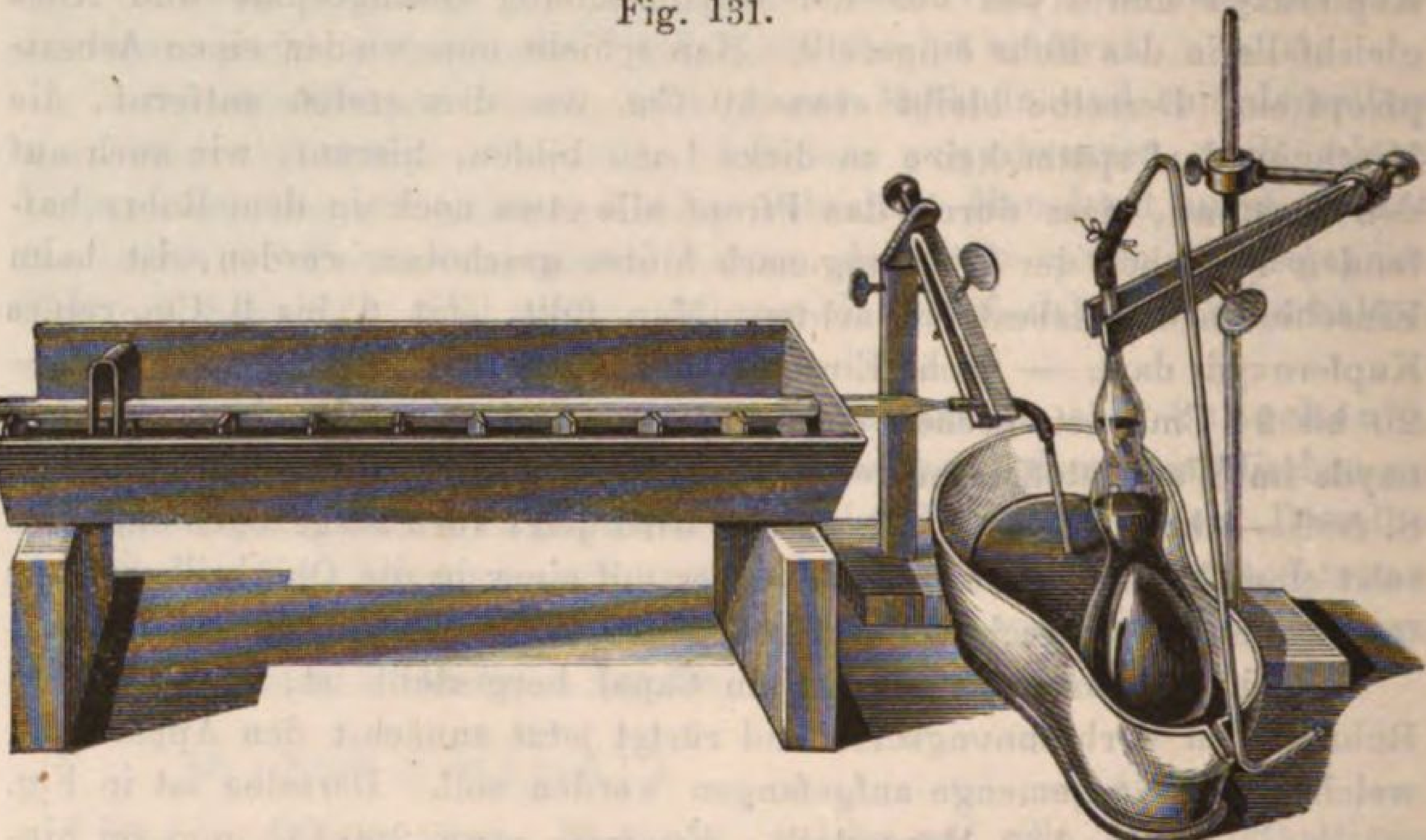
Nachdem dieses festgebunden, umschnürt man auch die Stelle, an welcher der Glasstab liegt, und stellt auf diese Art einen luftdichten Verschluss des Gefässes her. Ob derselbe wirklich luftdicht ist, prüft man, indem man das mit Quecksilber theilweise gefüllte Gefäss unter Quecksilber umkehrt, und beobachtet, ob dessen Stand nicht sinkt. Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so füllt man den Apparat mit Quecksilber und 16 bis 17 CC. concentrirter Kalilauge ganz an, kehrt ihn in der Wanne um und befestigt ihn, wie es die Fig. 131 (a. f. S.) zeigt.

Man schliesst jetzt die hintere Hälfte des kohlensauren Manganoxyduls durch einen Schirm ab, erhitzt dieselbe einige Minuten lang durch ein Paar Kohlen, bis die entwickelte Kohlensäure die Luft aus diesem Röhrentheile getrieben hat, nimmt dann die Kohlen wieder weg, und er-

*) Ueber die Modificationen, welche bei der Füllung eintreten, wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, vergl. die Originalabhandlung S. 83.

hitzt jetzt nach und nach den Theil des kohlensauren Manganoxyduls vor dem Schirm und gleichzeitig auch das Kupfer und Kupferoxyd im vorde-

Fig. 131.



ren Theile des Rohres zum Rothglühen. Der die Mischung enthaltende Theil des Rohres wird dabei durch Schirme geschützt. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhört, führt man das Ende des Gasleitungsrohres, welches von Anfang an unter den Quecksilberspiegel tauchte, ohne es über diesen zu heben, in die Oeffnung des Gasapparates ein und erhitzt dann von vorn nach hinten langsam fortschreitend die Mischung. Während der ganzen Verbrennung muss nicht allein der vordere Theil des Rohres, sondern auch der das erschöpfte Mangansalz enthaltende, rothglühend erhalten werden.

Ist die Verbrennung zu Ende, so zersetzt man den Theil des Mangansalzes hinter dem Schirm und treibt durch die Kohlensäure alles Stickgas in den Gasapparat. Sobald die Gasblasen von der Kalilauge vollständig absorbirt werden, kann das Gasleitungsrohr entfernt werden.

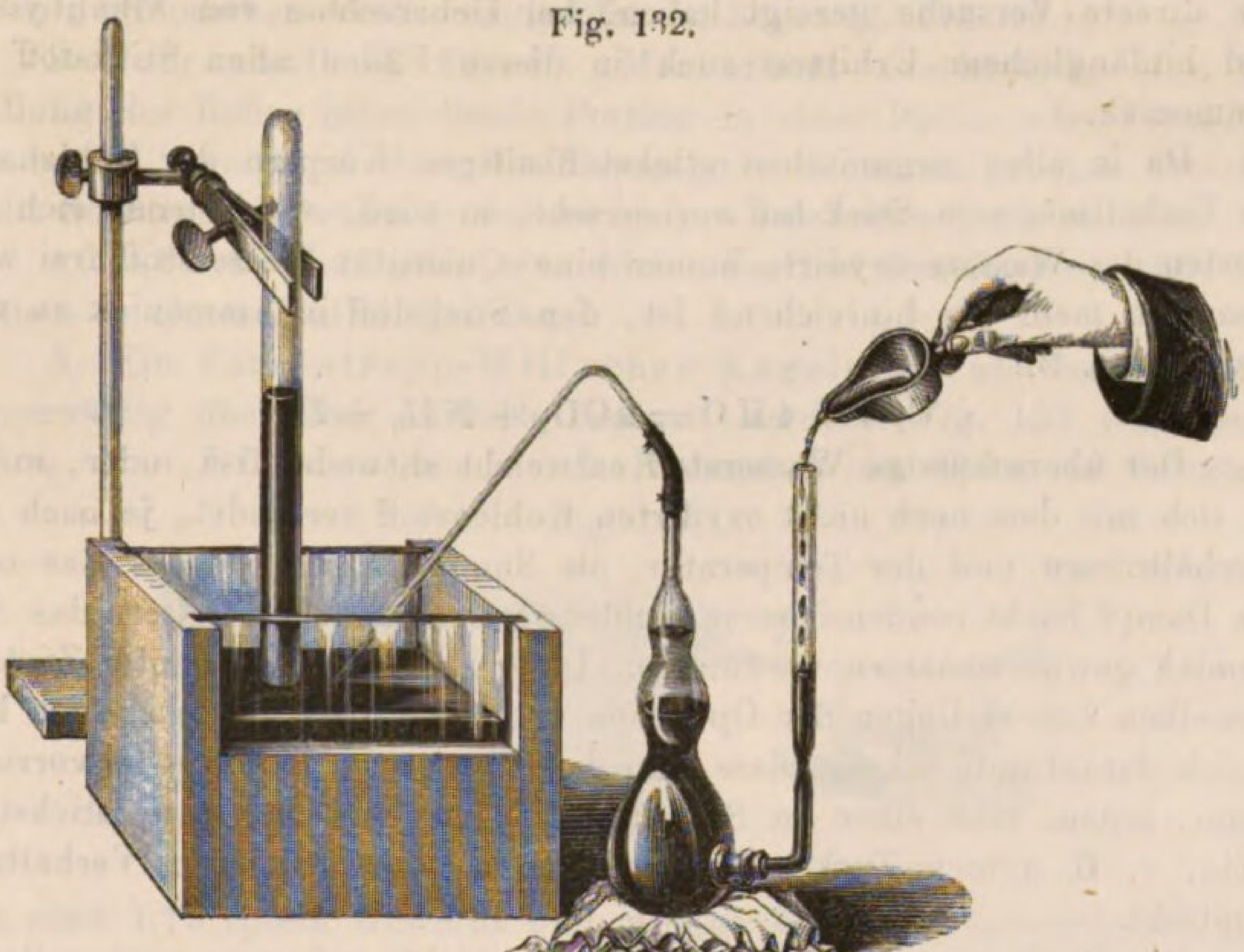
Es gilt jetzt, den in dem Apparate aufgesammelten Stickstoff in die Messröhre zu übertragen. Zu dem Behufe wird ein Rohr von der in Fig. 130 angegebenen Gestalt mittelst eines durchbohrten Korks unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefässes eingepasst. Dass dabei nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt, verhindert man am besten durch Anfeuchten desselben mit Quecksilberchloridlösung. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, so dass sein Niveau beträchtlich höher steht als im Gasgefäss, und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen, damit alle Kohlensäure vollständig absorbirt wird.

Mittlerweile füllt man die zum Messen des Stickgases bestimmte Röhre, nachdem man einen Tropfen Wasser darin abgestrichen hat, mit Quecksilber und kehrt sie um.

Das Ende der mit dem Gasapparate verbundenen Röhre wird jetzt unter die Messröhre gebracht, die Umschnürung des Glasstabes gelöst und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen (Fig. 132).

Wenn das Gas auf diese Weise fast ganz übergetrieben ist, muss das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in der Gasleitungsröhre eben sichtbar wird. Es bleibt auf diese Art genau so viel Stickgas ausser der Messröhre, als anfangs Luft (Inhalt des Gasleitungsrohres) in dieselbe eintrat. Beim Eingiessen des Quecksilbers muss man Sorge tragen, dass keine Luft mitgerissen wird. Man halte zu dem Ende das Rohr von Anfang an immer ziemlich voll und sorge schon bei der Wahl des eingeschobenen Glasstabes, dass das Gas nur mit beträchtlichem Widerstande durchgelassen wird. Nachdem Barometer- und Thermometerstand notirt sind, misst man das feuchte Gas und be-

Fig. 132.



rechnet dann sein Gewicht. — Die Resultate, welche Simpson bei der Analyse von Alkaloiden, Salpeter und Chlorammonium erhielt, sind sehr befriedigend.

β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak nach Varrentrapp und Will.

§. 186.

Die zu beschreibende Methode ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, Un-

tersalpetersäure etc. enthalten; sie beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 172. 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalimetalls das Hydratwasser dieses letzteren in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfange der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder im letzteren Falle mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoff vorherrscht, so wird, wenn jener sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.:

$$C_2N + 4HO = 2CO_2 + NH_3 + H.$$

Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermaassen verdünnen. Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so mache ich hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker, in geringerem oder grösserem Verhältniss zumischt.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht, indem man dasselbe in Salzäure auffängt, den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak überführt und diesen entweder geradezu wägt, oder aber glüht, und seine Menge, beziehungsweise die des Ammoniaks oder Stickstoffs, aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet.

Manche stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern andere sauerstofffreie, stickstoffhaltige flüchtige Basen; so liefert Indigblau Anilin, so liefern Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin neue flüchtige Basen. — Alle diese flüchtigen Basen haben, ebenso wie das Ammoniak, die Fähigkeit, mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze zu liefern. Würde man diese Doppelsalze, in der Meinung sie seien Platinsalmiak, wägen und daraus den Stickstoff berechnen, so machte man natürlich einen grossen Fehler.

Glüht man sie aber und berechnet den Stickstoff aus dem erhaltenen metallischen Platin, so wird jeder Fehler vermieden, indem diese Basen, ebenso wie das Ammoniak, in der Platinverbindung auf je 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthalten (v. Liebig). — Das Verständniss des weiteren Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

aa. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die zum Abwägen der Substanz und zum Mischen dienenden §. 174 angeführten Gegenstände.

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei etwa 40 Ctm. lang, etwa 12 Mm. weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen, vorn mit rund geschmolzenem Rande (siehe §. 174. 3.). — Es kommt in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen zu liegen (§. 174. 16.).

3. Natronkalk (§. 66. 4.). Man erhitzt zweckmässig eine zur Füllung der Röhre hinreichende Portion in einer Platin- oder Porzellanschale ein wenig, so dass das Gemenge vollkommen trocken ist. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man es am besten noch warm an.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauch in einem Platintiegel aus.

5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Derselbe kann gegenwärtig überallher käuflich bezogen werden. Fig. 133 zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure

Fig. 133.



von etwa 1,13 specif. Gewicht und Saugen am Ende *d*, oder auch mittelst einer Pipette so weit mit der Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 133 angedeutete Niveau hat.

Um das Zurückspritzen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr sicherer zu verhüten, gibt man dem Kugelapparat nach Arendt und Knop zweckmässig die durch Fig. 134 angedeutete Gestalt.

Fig. 134.



6. Ein weicher gutdurchbohrter Kork, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliesst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt.

7. Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Korke geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenden Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet.

bb. *Ausführung.*

Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trockenen, wenn zulässig etwas warmen Mischungsmörser nach und nach aufs Innigste mit der abgewogenen Substanz (vergl. §. 174), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt etwa 3 Cm. Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung (etwa 20 Cm.), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (5 Cm.), zuletzt reinen Natronkalk (12 Cm.), so dass etwa 4 Cm. der Röhre leer bleiben. Man verschliesst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfe, klopft sie zur Herstellung eines Canals auf, verbindet sie mittelst des Korkes mit dem Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen (siehe Fig. 133).

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt als in dem anderen Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — umgibt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre mit glühenden Kohlen und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 174). — Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer ziemlich heiss zu halten; hierdurch wird das Uebergehen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure unangenehm ist, fast ganz verhütet. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung so, dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Es ist auch bei ziemlich rascher Entwickelung nicht zu befürchten, dass Ammoniak unabsorbirt entweiche, weit eher hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwickelung aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, und somit die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die grösste Sorgfalt beim Verbrennen nicht vorbeugen, indem die Begierde der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu gross ist. Sehr leicht begegnet man demselben aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge Zucker beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht

ist, und die Gasentwickelung völlig aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres oder eines kleinen Aspirators*).

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 180), indem man statt des Kupferoxyds Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmässig, etwas längere Verbrennungsröhren zu nehmen, als bei festen Körpern. — Am geregeltsten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwickelung zu bewerkstelligen.

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült denselben mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter, um dieselben abzuscheiden. — Der salmiakhaltigen Flüssigkeit setzt man nunmehr reine**) Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Volum Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im anderen Falle muss solches (am besten in alkoholischer Lösung) zugesetzt werden***). — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 100° C. getrock-

*) Will man dieses Durchsaugen vermeiden, so kann man in den hinteren Theil des Rohres nach Bouis' Vorschlag eine Schicht bei 110° getrockneten oxalsauren Kalk legen.

**) Enthält das Platinchlorid Chlorkalium oder Chlorammonium, so findet man zu viel, enthält es Salpetersäure, zu wenig Stickstoff. Der Gehalt an Salpetersäure schadet insofern, als beim Abdampfen Chlor entsteht, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört. Man versäume nie, das Platinchlorid vor seiner Anwendung sorgfältig zu prüfen.

***) Da die Platindoppelsalze einiger der flüchtigen Basen, welche als Zersetzungsproducte mancher stickstoffhaltiger organischer Substanzen auftreten (s. oben), in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man, sofern solche zu vermuthen sind, statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (A. W. Hofmann).

neten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vergl. §. 99. 2.). Das Wägen des getrockneten Filters geschieht zwischen zwei genau auf einander passenden, durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern. Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkeler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunkelere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat. — Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, kann man denselben nach §. 99. 2. in Platin verwandeln.

Die Resultate fallen genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa 0,1 bis 0,2 Procent. Es kann dies daher rühren, dass in dem Absorptionsapparate Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden*), sowie daher, dass die Verbrennung nicht ganz vollständig ist, d. h. stickstoffhaltige Zersetzungproducte entweichen, welche durch Platinchlorid nicht gefällt werden; wie endlich daher, dass bei zu starker Erhitzung des vorderen Theiles der Röhre ein Theilchen des Ammoniaks in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt wird. Man erkennt, dass wenn man die vorletzte Fehlerquelle durch Anwendung einer längeren Schicht gekörnten Natronkalks nach E. Mulder's Vorschlag vermeiden will, man Gefahr läuft, den aus der letzten Quelle stammenden Fehler zu vergrössern (W. Knop**). Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies meist daher, dass das angewendete Platinchlorid nicht rein war.

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot.

§. 187.

Das Wesen dieser Modification besteht darin, dass man das durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auffängt und durch Neutralisation der noch freien Säure mittelst titrirter Natronlauge die Quantität der durch das Ammoniak gesättigten Säure und somit auch die Menge des Ammoniaks bestimmt (vergl. §. 99. 3.).

Man bedient sich am bequemsten der Normal-Oxalsäure oder der Normal-Schwefelsäure (§. 215). 10 CC. derselben, enthaltend 0,63 kry-

*) Mulder ersetzt aus diesem Grunde den Salzsäureapparat durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Salzsäure benetzte Glassplitter enthält.

**) Chem. Centralbl. 1860. 44.

stallisirte Oxalsäure oder 0,49 Schwefelsäurehydrat, und somit entsprechend 0,17 Ammoniak oder 0,14 Stickstoff, sind in der Regel ausreichend, wenn man von einer Substanz, welche 10 bis 20 Procent Stickstoff enthält, 0,5 Grm. verbrennt. Die Säure kann in demselben Apparate vorgeschlagen werden, der in Fig. 133 oder 134 abgebildet ist. Man bringt in dem Falle die genau abgemessene Menge in ein Becherglas, saugt soviel als möglich davon in den Kugelapparat, spült die Spitze ab, entleert nach der Verbrennung in dasselbe Becherglas, spült sorgfältig nach und neutralisirt dann. Bequemer ist aber für den vorliegenden Zweck folgende Vorlage (Fig. 135). Die schon mit dem Kautschukstopfen *b* versehene Röhre *a* wird zuerst mit Hülfe eines guten Korks mit dem Verbrennungsrohre verbunden, dann wird die U-förmige Röhre *c* angefügt, nachdem man in dieselbe die entsprechende Menge Probesäure aus der mit Quetschhahn versehenen Bürette hat einfliessen lassen. Nach beendigter Verbrennung und nachdem Luft durch den Apparat gesaugt ist, spült man das Röhrchen *a* in den Apparat *c* ab, fügt etwas Lackmustinctur zu und lässt in die Röhre Natronlauge aus einer zweiten Bürette einfliessen, bis fast blau. Nunmehr erst schüttet man den Inhalt in ein Becherglas, spült mit etwas Wasser nach und titrirt fertig. — Bei dieser Vorlage ist ein Zurücksteigen und Herausspritzen unmöglich, ebenso ein Verlust an Säure. Der Umstand, dass man die Flüssigkeit erst ausgiesst, wenn der Punkt der Sättigung schon fast erreicht ist, veranlasst, dass man die Röhre nur mit wenig Wasser nachzuspülen braucht.

Fig. 135.



Die zur Sättigung des Säureüberschusses zu verwendende Natronlauge sei ganz frei von Kohlensäure. Ich verdünne sie gern so, dass etwa 3 CC. 1 CC. der Säure sättigen.

Dieses Verfahren ist namentlich für technische und agriculturchemische Untersuchungen höchst empfehlenswerth. Ist man auf das Titriren gut eingeübt und sind die Probeflüssigkeiten und Messgefässe richtig, so steht dies Verfahren dem in §. 186 beschriebenen an Genauigkeit wohl kaum nach.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

§. 188.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd zu bestimmen, so fiele derselbe zu hoch aus, indem — namentlich

bei Anwendung von Kupferoxyd — ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbirt würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, brachten v. Liebig und Wöhler zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 bis 20 Centimeter langes, mit vollkommen trockenem Bleihyperoxyd angefülltes Röhrchen an. Dieses Mittel ist nach den Erfahrungen von Carius*) einerseits bei schwefelreichen Substanzen nicht genügend, um alle erzeugte schweflige Säure zurückzuhalten, andererseits beeinträchtigt es die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung, da Bleihyperoxyd nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag (Bunsen). Man verbrennt nach Carius schwefelhaltige Substanzen am besten in 60 bis 80 Centimeter langen Röhren mit chromsaurem Bleioxyd und trägt Sorge, dass die vorderen 10 bis 20 Centimeter, welche reines chromsaures Bleioxyd enthalten, nur zum schwachen Glühen erhitzt werden. Das chromsaure Bleioxyd kann ohne neue Schmelzung drei- bis viermal wieder benutzt werden und wird schliesslich, nach der Vohl'schen Methode (Seite 117) umgearbeitet, wieder ebenso brauchbar, als wenn keine schwefelhaltige Substanz damit verbrannt worden wäre.

In Betreff der Art, wie Cloëz bei schwefelhaltigen Substanzen verfährt, vergl. §. 192.

Für die §. 185, 186 und 187 angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe stets als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege. Beide Verfahrungsweisen führen sicher zum Ziele.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

a. Methoden auf trockenem Wege**).

1. *Methode, welche sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in schwefelarmen, nicht flüchtigen Substanzen, z. B. in den sogenannten Proteïnkörpern, eignet*; nach v. Liebig.

Man bringt einige Stücke schwefelsäurefreies Kalihydrat (§. 66. 6. c.) in eine geräumige Silberschale, fügt $^1/_8$ reinen Salpeter zu und schmelzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu, schmelzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden, d. h. bis die anfangs ausgeschiedene Kohle verbrannt ist.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 28.

**) Vergl. auch b. 2. β.

Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas Salpeter in kleinen Portionen zu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag ist mit siedendem Wasser anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter aufs Beste auszuwaschen. Nach dem Glühen muss der schwefelsaure Baryt jedenfalls so behandelt werden, wie dies Seite 324 angegeben ist. Unterlässt man dies, so wird das Resultat fast immer zu hoch ausfallen.

2. *Methode, welche sich namentlich zur Analyse von nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Substanzen eignet, die mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten;* nach Kolbe *).

Man bringt in den hinteren Theil einer rund zugeschmolzenen 40 bis 45 Cm. langen Verbrennungsröhre eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht eines innigen Gemenges von 8 Thln. reinem, wasserfreien kohlensauren Natron und 1 Theil reinem chlorsauren Kali **), hierauf die abgewogene schwefelhaltige Substanz, dann wieder eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst des Mischdrahtes (Fig. 112, Seite 571) innig mit dem Salzgemenge, so dass sie sich auf die ganze Masse gleichförmig vertheilt, und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlensauren Kali oder Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist, stellt dann durch geeignetes Aufklopfen der Röhre einen weiten Canal her, legt die Röhre in einen Verbrennungsofen, erhitzt den vorderen Theil derselben zum Glühen und umgibt alsdann, langsam nach hinten fortschreitend, auch den mit glühenden Kohlen, welcher die Mischung enthält. — Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmässig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle verbrennt und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Im Inhalte des Rohres bestimmt man die Schwefelsäure wie in 1.

3. *Methode, welche sich sowohl für nicht flüchtige, als namentlich auch für flüchtige Substanzen eignet*; von Debus ***).

Man löst 1 Aeq. (149 Thle.) durch Umkrystallisiren gereinigtes saures chromsaures Kali mit 2 Aeq. kohlensaurem Natron (106 Thle.) in

*) Supplemente zum Handwörterbuch S. 205.

**) Statt des Gemenges von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron wandte Hobson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 77) ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia an.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 90.

Wasser, verdampft zur Trockne, pulvert die citronengelbe Salzmasse ($KO, CrO_3 + NaO, CrO_3 + NaO\ CO_2$), glüht sie scharf in einem hessischen Tiegel und bringt sie noch warm in einen Kolben, wie ihn Fig. 109, S. 570 darstellt*). Von dem erkalteten Pulver bringt man eine 7 bis 10 Cm. lange Lage in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, schüttet darauf die Substanz und dann wieder 7 bis 10 Cm. des Salzgemenges. Man mischt mit dem Mischdrahte, füllt den noch leeren Theil des Rohres mit dem Salzgemenge und erhitzt dann die Röhre wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, leitet man $^1/_2$ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten reinigt man die Röhre von Asche, zerschneidet sie über einem Bogen Papier in mehrere Stücke und übergiesst diese in einem Becherglase mit einer zur Lösung der Salzmasse genügenden Menge Wasser. Man setzt jetzt Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss, dann etwas Alkohol zu, erwärmt gelinde, bis die Auflösung schön grün geworden ist, filtrirt das durch die Verbrennung entstandene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd ab, wäscht es erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet es, bringt es in einen Platintiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mit 1 Thl. chlorsaurem und 2 Thln. kohlensaurem Kali (oder Natron) und glüht bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaurers Kali. Die geschmolzene Masse löst man in verdünnter Salzsäure, reducirt durch Erwärmen mit Alkohol, fügt diese Lösung zu der vom Chromoxyd abfiltrirten Hauptlösung und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Debus erhielt bei Anwendung dieser Methode auf Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt sehr befriedigende Resultate, so statt 100 Schwefel 99,76 und 99,50, — so statt 30,4 Schwefel im Xanthogenamid 30,2 etc.

4. *Methode, welche sich ebenfalls bei festen wie bei flüssigen flüchtigen Verbindungen anwenden lässt*; nach J. Russell**) (auf Bunsen's Vorschlag).

Man bringt in ein hinten zugeschmolzenes 40 Cm. langes Verbrennungsrohr zuerst 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, dann ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und reinem wasserfreien kohlensauren Natron, gemischt mit der Substanz. Den Rest des Rohres füllt man mit kohlensaurem Natron, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Das offene Ende des Rohres verbindet man mit einem unter Wasser tauchenden Glasleitungsrohre, damit die Quecksilberdämpfe

*) Die Salzmasse ist vor Allem zu prüfen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Man reducirt zu dem Behufe eine Probe mit Salzsäure und Alkohol, setzt Chlorbaryum zu, lässt 12 Stunden stehen und beobachtet alsdann genau, ob sich keine Spur eines Niederschlages zeigt.

**) Journ. f. prakt. Chem. 64. 230.

verdichtet werden. Vor dem Beginn des Erhitzens bringt man einen Schirm vor der Stelle an, wo die Substanz liegt, dann erhitzt man den vorderen Theil stark und erhält diese Temperatur während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen gibt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vor dem Schirme befindliche Theil rothglühend, so entfernt man den Schirm, heizt jetzt die Mischung in der Art an, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendigt ist und erhitzt zu gleicher Zeit die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Röhrenende. Von Zeit zu Zeit ist das Gas zu prüfen, ob es freien Sauerstoff enthält. Den Inhalt des Rohres löst man in Wasser, setzt etwas Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, säuert mit Salzsäure an, oxydirt etwa gebildetes Schwefelquecksilber mit chlorsaurem Kali und fällt endlich die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Die Resultate, welche J. Russell bei den Analysen von reinem Schwefel, Rhodankalium und Schwefelkohlenstoff erhielt, sind sehr befriedigend.

b. Methoden auf nassem Wege.

1. Nach Beudant, Daguin und Rivot*) lässt sich der Schwefel in organischen Substanzen leicht bestimmen, indem man sie mit reiner Kalilauge erhitzt, 2 Volumina Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Nach geschehener Oxydation fällt man die angesäuerte, durch Erhitzen von Chlorüberschuss befreite und filtrirte Lösung mit Chlorbaryum. Herr C. J. Merz hat in meinem Laboratorium diese Methode und daneben die in a. 1. beschriebene v. Liebig'sche bei der Analyse feiner Hornspäne angewandt. Sie erwies sich dabei als bequem und genau**).

2. Nach Carius***). Derselbe hat die Bestimmung des Schwefels (Phosphors, Chlors, Broms, Jods, Arsens und anderer Metalle) zum Gegenstande einer sehr sorgfältigen und umfassenden Untersuchung gemacht. Wir verdanken derselben folgende in geschickter Hand nicht schwierige Methoden, welche den früher beschriebenen gegenüber namentlich den Vorzug haben, dass nicht so grosse Mengen von Reagentien ins Spiel kommen, sondern in der Regel nur eine mässige Menge von Salpetersäure. Die sehr zahlreichen Beleganalysen lassen in Betreff der Genauigkeit nichts zu wünschen.

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 135.

**) Nach der v. Liebig'schen Methode wurde in zwei Versuchen gefunden in 100 Thln. bei 100° C. getrockneten Horns 3,37 und 3,345 Proc., nach der von Beudant, Daguin und Rivot 3,31 und 3,33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 11.

α. Methode, welche sich für alle schwefelhaltigen Substanzen (organische wie anorganische) eignet, mit Ausnahme derer, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck saure Aether der schwefligen Säure liefern.

Die Substanz (0,15 bis 0,40 Grm.) wird in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen. Flüssigkeiten bringt man nach der S. 580 beschriebenen Weise in die Glaskügelchen. Fig. 136 stellt ein mit Flüssigkeit gefülltes Kügelchen dar. Die Menge der eingeschlossenen Luft sei gering, die Enden müssen gekrümmt und sehr dünn im Glase sein — Bei festen Körpern bedient man sich kleiner Kugelröhrchen (Fig. 137) von dünnem Glase und mit 2 bis 3 Millim. weitem Halse. In das gewogene Röhrchen wird die gepulverte Substanz gebracht, so dass die Kugel fast erfüllt ist. Man wägt und schmelzt alsdann mit der Vorsicht ab, dass die Substanz nicht zersetzt wird und doch auch nicht zu viel Luft eingeschlossen bleibt. Fig. 138 zeigt das zugeschmolzene Röhrchen.

Fig. 136.



Fig. 137.

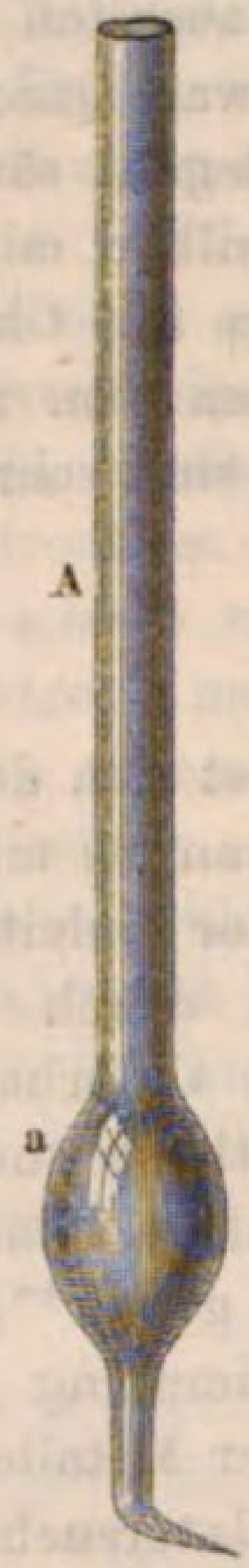


Fig. 139.

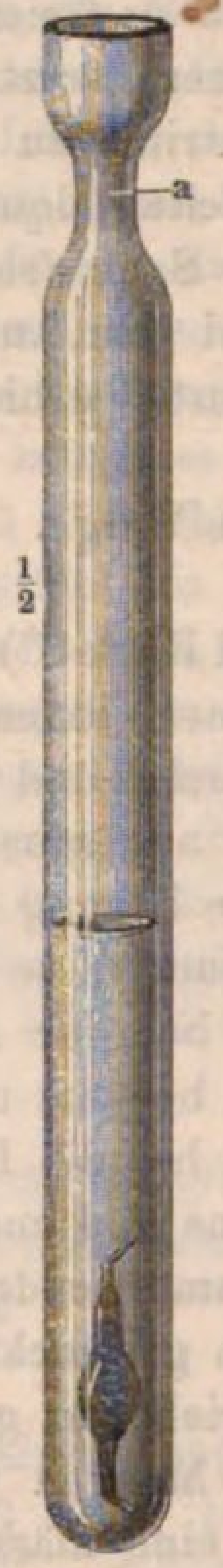


Fig. 138.



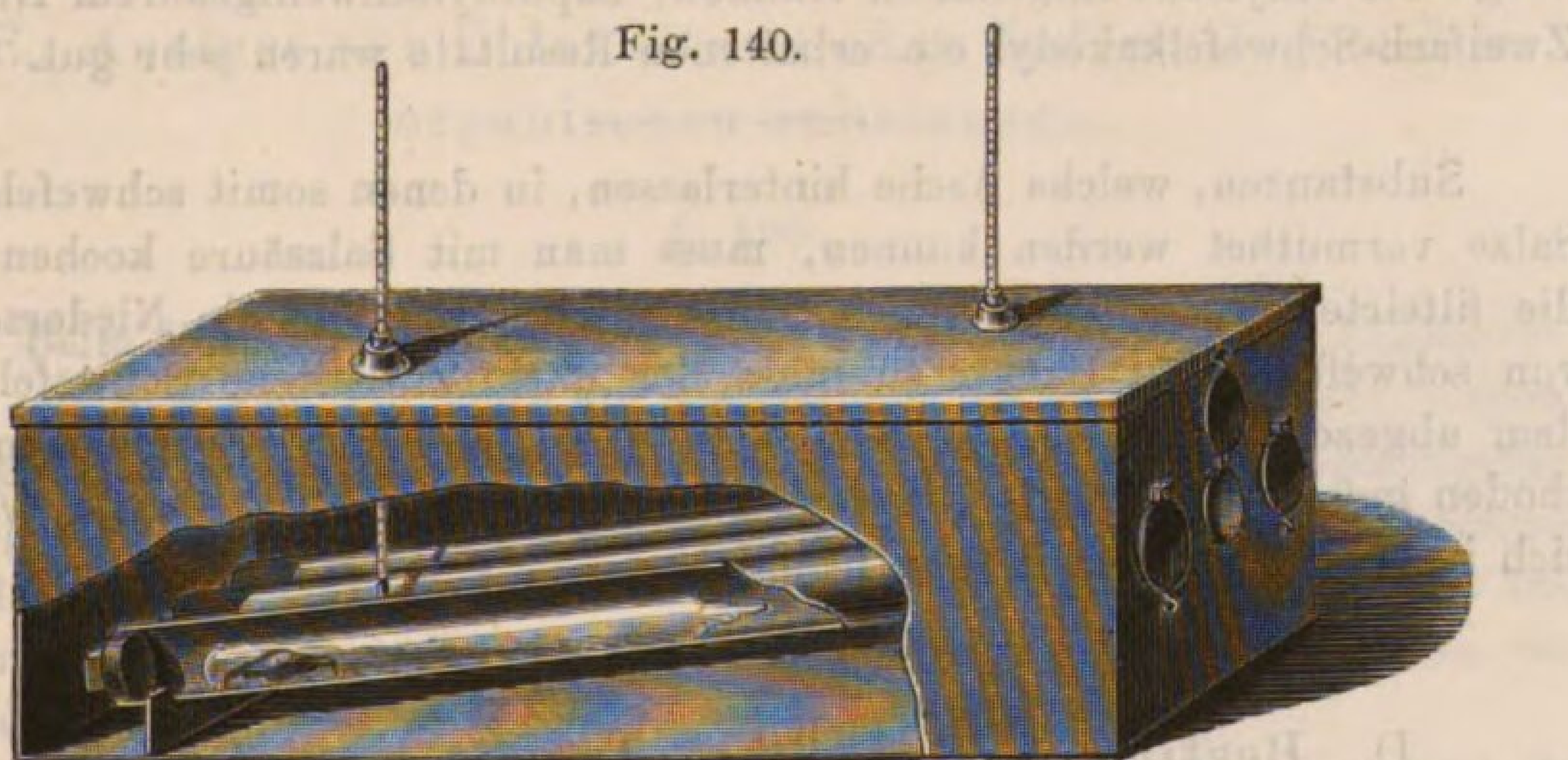
Man bringt das Kügelchen sammt einer zur Oxydation genügenden Menge reiner Salpetersäure in ein am einen Ende rund zugeschmolzenes böhmisches Kaliglasrohr von 10 bis 12 Millim. innerem Durchmesser, dessen Länge man so wählt, dass der frei bleibende Theil nach dem Zuschmelzen mindestens eben so gross ist, als der mit Substanz und Salpetersäure gefüllte, lässt das obere Ende des Glasrohres vor der Lampe zu einem flaschenförmigen Halse zusammenfallen (Fig. 139) und zieht alsdann bei *a* zum engen, dickwandigen Capillarrohre aus.

Was die anzuwendende Menge der Salpetersäure betrifft, so ist zu beachten, wie viel Sauerstoff die zu oxydirende Substanz bedarf. Man nimmt so viel Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dass der in NO_5 enthaltene Sauerstoff etwa vier Mal so viel beträgt, als die zur Oxydation wirklich nothwendige Menge, wobei vorausgesetzt wird, dass aller mit dem Stickstoff verbundene Sauerstoff abgegeben wird (1 Grm. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht enthält 0,215 Grm. solchen Sauerstoffs). Die Körper,

welche am wenigsten Sauerstoff zur Oxydation bedürfen, erfordern also ungefähr die 20fache, die, welche am meisten bedürfen, die 60fache Menge.

Die nach Angabe gefüllte und ausgezogene Röhre wird jetzt in der Mitte in einen eisernen Halter gespannt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Rohr der Länge nach hin und her durch die Flamme gezogen, bis der Salpetersäuredampf heftig ausströmt. Sobald hierdurch die Luft aus der Röhre ausgetrieben ist, schmelzt man das Capillarrohr zu. Nachdem man etwas hat abkühlen lassen, schüttelt man so lange, bis die beiden Spitzen des die Substanz enthaltenden Kügelchens so weit abgebrochen sind, dass an beiden Enden Oeffnungen von nahe 1 Mm. Weite entstanden sind; es ist dies durchaus nöthig, um eine rasche und vollständige Oxydation zu bewirken. Beim Schütteln im erkalteten luftleeren Rohre schlägt die Flüssigkeit stark an, wodurch die Spitze des Capillarrohres, wenn dieses nicht sehr eng (wie ein gewöhnliches Thermometerrohr) und ziemlich dickwandig ist, leicht abbricht. Die Glasröhre wird nun, eingeschoben in eine eiserne Röhre, in einem Luft-, Paraffin- oder Metallbade mit der Vorsicht erhitzt, dass die Eisenröhre vorn nur lose verschlossen und so gegen die Ecke oder Wand eines Zimmers oder übergedeckten Holzkastens gerichtet ist, dass bei einer etwaigen Explosion kein Schaden entsteht. Ich bediene mich bei solchen Versuchen eines kupfernen Kastens mit vier eingenietheten schmiedeeisernen Gasröhren. Derselbe ist mit Paraffin gefüllt. In das Paraffin reicht ein in einer Hülse im oberen Boden befestigtes Thermometer. — Carius wendet das in Fig. 140 im Durchschnitt gezeichnete, ebenfalls vier Röhren enthaltende Luftbad von Eisenblech an.

Fig. 140.



Die Erhitzung wird je nach der leichteren oder schwereren Oxydirbarkeit der Substanz auf 120°, 140° C. und bei sehr schwer oxydirbaren Körpern zuletzt bis 180° C. gesteigert und 1 bis 8 Stunden lang fortgesetzt. Man erhitzt nach dem Erkalten die Spitze des Rohres vorsichtig, um alle in derselben enthaltene Flüssigkeit zurückzutreiben, dann bringt man die äusserste Spitze zum Glühen. Sie bläst sich auf und die Gase

entweichen. Ist man im Zweifel, ob die Oxydation vollständig war, so schmelzt man, sobald die Gase entweichen, die Spitze wieder zu und erhitzt nochmals. Wenn beim Oeffnen der Spitze keine Gase mehr ausströmen, ist die Oxydation beendigt. — Man spült jetzt die saure Flüssigkeit aus dem Rohre, verdünnt und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum. Der geglühte schwefelsaure Baryt muss nach der Seite 324 angegebenen Methode gereinigt werden, bevor man ihn wägen kann.

β. Methode, welche bei den in α. ausgenommenen Körpern anzuwenden ist.

Für die Körper, deren Schwefelgehalt von Salpetersäure unter den in α beschriebenen Umständen nicht vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird, wendet Carius ein Oxydationsverfahren an, bei welchem der Zweck hauptsächlich auf trockenem Wege erreicht wird. Die Substanz wird in etwa dem zwanzigfachen Gewicht Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gelöst, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die ein und ein halbfache Menge der Substanz krystallisirtes kohlensaures Natron zugefügt, die Lösung in der Silberschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei gelinder Hitze bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt. Nachdem man schliesslich einen Tropfen Salzsäure zu der stark verdünnten heissen Flüssigkeit gesetzt hat, um etwa aus der Silberschale aufgenommenes Silber zu entfernen, filtrirt man und fällt mit Chlorbaryum. — Die auf diesem Wege bei äthylschwefligsaurem Ammon, naphthylschwefligsaurem Natron, Zweifach-Schwefelkakodyl etc. erhaltenen Resultate waren sehr gut.

Substanzen, welche Asche hinterlassen, in denen somit schwefelsaure Salze vermuthet werden können, muss man mit Salzsäure kochen und die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum prüfen. Entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so muss der darin enthaltene Schwefel von dem abgezogen werden, welchen man nach einer der angegebenen Methoden gefunden hat; die Differenz bezeichnet alsdann die Menge, welche sich in orgnischer Verbindung befindet.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

§. 189.

Mulder, welcher sich mit der Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen vielfach beschäftigt hat, empfiehlt dazu folgendes Verfahren.

Man löst eine gewogene Probe der Substanz durch Kochen mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und bestimmt die darin etwa enthaltene Phosphorsäure nach der Methode Berthier's (§. 134. I. d.). Man kocht sodann eine zweite gewogene Portion der Substanz mit Salpetersäure und verfährt ebenso. Erhält man in beiden Fällen einen gleichen Procentgehalt an Phosphorsäure, so enthielt die Substanz nur Phosphorsäure; beträgt dagegen die bei dem zweiten Versuche erhaltene Menge mehr als die des ersten, so bezeichnet die Differenz die durch Einwirkung der Salpetersäure aus Phosphor entstandene, der in nicht oxydirtem Zustande in der Verbindung enthalten war.

Durch Einäschern und Prüfen der Asche kann man auf Phosphorgehalt nicht prüfen. Vitellin, das, mit Salpetersäure behandelt, 3 Proc. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 Proc. Asche (v. Baumhauer).

Auch die in §. 188. a. 1. 2. 4. und b. 1. und 2. angegebenen Methoden lassen sich zur Bestimmung des Gesammt-Phosphors in organischen Substanzen benutzen. — Carius, welcher die Oxydation nach der in §. 188. b. 2. α. angegebenen Methode mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre oder nöthigenfalls nach §. 188. b. 2. β. bewirkt, neutralisirt die saure Lösung mit Ammon, versetzt mit Chlorammonium und fällt dann die Phosphorsäure geradezu als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Enthalten die Substanzen Schwefel und Phosphor, so fällt man die Schwefelsäure zuerst mittelst Chlorbaryums, entfernt dann den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, um schliesslich im durch Eindampfen concentrirten Filtrate die Phosphorsäure zu bestimmen.

E. Analyse von Chlor (Brom oder Jod) enthaltenden organischen Substanzen.

§. 190.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem anderen Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 176 verfährt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Verbrennt man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, so wird das Kupferchlorür durch den Sauerstoff in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere theils im Chlorcalciumrohre, theils im Kaliapparate zurückgehalten wird. — Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, den vorderen Theil der Röhre mit blanken, während der Verbrennung glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, damit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 335.

diese das Chlor zurückhalten. Der Sauerstoffstrom ist zu unterbrechen, sobald die Drehspäne sich zu oxydiren beginnen. — Nach A. Völker*) vermeidet man die genannte Chlorentwickelung leicht, wenn man dem Kupferoxyd $^1/_5$ Bleioxyd beimengt.

Was die Bestimmung des Chlors selbst betrifft, so geschieht dieselbe in der Regel entweder a. in der Art, dass man die Substanz mit Alkalien oder alkalischen Erden glüht, wobei alles Chlor als Chlormetall erhalten wird, oder b. indem man die Substanz mit Salpetersäure etc. im zugeschmolzenen Rohre oxydirt.

a. Da man durch Brennen von Marmor leicht chlorfreien Kalk erhalten kann, so wendet man vorzugsweise diesen zur Zersetzung an; doch muss man sich stets zuerst von der Abwesenheit des Chlors überzeugen. — Man bringt in eine etwa 40 Centimeter lange, hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre zuerst eine 6 Centimeter lange Schicht Kalk, dann die Substanz, fügt wieder eine 6 Centimeter lange Kalklage zu, mischt mit dem Mischdrahte, füllt die Röhre mit Kalk fast voll, klopft einen Canal und erhitzt wie gewöhnlich. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in kleinen Glaskugeln in die Röhre. Nach beendigter Zersetzung löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Silberlösung (§. 141). Kolbe empfiehlt hierzu folgendes Verfahren. Man nimmt, nach beendeter Zersetzung, die Kohlen weg, verschliesst das offene Ende des Rohres mit einem Kork und steckt sie, von Asche völlig befreit, noch heiss, mit dem hinteren Theile zuerst, in ein mit destillirtem Wasser zu zwei Drittel gefülltes Becherglas, wodurch sie in viele Stücke zerspringt und sich ihres Inhaltes entleert. Da sich beim Glühen sehr stickstoffreicher Verbindungen Cyancalcium oder Cyannatrium bilden können, so hat man nöthigenfalls eine Trennung des Chlor- und Cyansilbers nach §. 169. 6. b. vorzunehmen (Neubauer und Kerner**). In chlorhaltigen Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lässt sich das Chlor häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschusse von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, um alles Chlor in lösliches Chlormetall überzuführen (Löwig).

In derselben Weise, wie die organischen Chlorverbindungen, lassen sich auch die organischen Brom- und Jodverbindungen analysiren.

b. Carius hat die bereits oben (§. 188. b. 2. α.) besprochene Methode auch zur Bestimmung des Chlors, Broms und Jods bewährt gefunden. Sein anfängliches Verfahren, die Röhre nach geschehener Oxydation unter einer Lösung von schwefligsaurem Natron vorsichtig zu öffnen, hat er in einer späteren Abhandlung***) modificirt und verbessert. Man bringt danach in die Röhre ausser der Substanz und Salpetersäure (siehe §. 188.

*) Chem. Gaz. 1849. 245.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 324. 344.

***) N. Jahrb. f. Pharm. 16. 283.

b. 2. α.) noch salpetersaures Silberoxyd in kleinem Ueberschusse, schmelzt zu und erhitzt. Alles Chlor, Brom oder Jod der organischen Substanz wird als Chlorsilber etc. abgeschieden. Brom- oder Jodsäure können sich neben der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure, die jene reduciren würde, nicht bilden. Die Zersetzung der organischen Substanzen findet bei Gegenwart von salpetersaurem Silber ausserordentlich leicht statt, bei den meisten Körpern theilweise sogar schon in der Kälte. Nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihen ist die völlige Abscheidung der Halogene schwieriger; bei solchen Körpern ist es sehr zweckmässig, einen Zusatz von saurem chromsauren Kali zu machen. Die Oxydation findet dann leicht und vollkommen und zwar allein auf Kosten der Chromsäure statt. Das in letzterem Falle gleichzeitig entstehende chromsaure Silberoxyd wird leicht und vollkommen entfernt, wenn man die saure Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Chorsilbers stark verdünnt und erhitzt. — Der Niederschlag von Chlorsilber wird in allen Fällen mit der zertrümmerten Glaskugel gewogen und deren Gewicht in Abzug gebracht. Vor dem Abfiltriren räth Carius den grössten Theil der freien Salpetersäure mit reinem kohlensauren Natron zu neutralisiren.

c. In leichter zersetzbaren jod-, brom- oder chlorhaltigen Verbindungen, z. B. in den Substitutionsproducten von Säuren, lässt sich das Halogen auch in der Art bestimmen, dass man die Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt und dann die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silberlösung fällt (Kekulé*).

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 191.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im andern Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verluste zu bestimmen.

Sind die zu analysirenden Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. die Asche in den Steinkohlen, so lässt sich die Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platin-

*) Jahresber. von Kopp u. Will 1861. 832.

tiegel oder in der Platinschale unter Anwendung eines den Zug befördernden Cylinders (siehe Aschenanalyse) mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässerige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zugezählt werden. (Vergleiche den Abschnitt „Aschenanalyse" im speciellen Theile.)

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und verbrennt man dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Basen zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man der Substanz, ehe man sie mit Kupferoxyd mischt, Körper zu, welche in der Hitze die kohlensauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure (Fremy) etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 176 mit chromsaurem Bleioxyd unter Zusatz von $^1/_{10}$ saurem chromsauren Kali. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei den Basen zurückbleibt.

Wägt man die aschegebende Substanz in einem kleinen Porzellan- oder Platinschiffchen ab und operirt nach der oben §. 178 beschriebenen Methode, so lässt sich Asche, Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Portion bestimmen. Der erhaltenen Kohlensäure ist die zuzufügen, welche in der Asche enthalten ist; lässt sich diese nicht berechnen, wie bei kohlensaurem Alkali, so kann man sie mit Boraxglas bestimmen (§. 139. II. c.).

Beim Verbrennen quecksilberhaltiger Substanzen lässt sich dem Umstande, dass Quecksilber ins Chlorcalciumrohr gelangt, dadurch vorbeugen, dass man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine Schicht von Kupferdrehspänen einschiebt und den äussersten Theil nicht zu heiss hält.

Substanzen mit metallhaltigen Radicalen, oder solche, welche flüchtige Metalle enthalten, lassen sich besonders gut nach der Carius'schen Methode (§. 188. b. 2. α.) analysiren. In der entstandenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Metalloxyde nach den bekannten Methoden. Enthalten die Körper auch Schwefel oder Chlor, so kann man, sofern die Metalloxyde durch kohlensaures Natron fällbar sind, erst diese mit Hülfe desselben abscheiden, dann im Filtrat die Säure bestimmen. — Etwas misslicher gestaltet sich die Sache, wenn bei der Oxydation unlösliche Niederschläge, z. B. schwefelsaurer Baryt, entstehen; man muss alsdann

die Glassplitter mechanisch auslesen, was, wenn sie gross sind, ohne Schwierigkeit gelingt. Im anderen Falle müsste man den mit feinen Glassplittern gemengten Niederschlag einer besonderen Analyse unterwerfen.

Anhang zu §. 171 bis 193.

§. 192.

Das von Cloëz modificirte Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sowie des Stickstoffs.

Cloëz*) hat in der neuesten Zeit ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs (und Stickstoffs) in organischen Körpern beschrieben, welches sich für feste wie flüssige, nicht flüchtige wie flüchtige Körper eignet, sei es, dass sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sei es, dass sie auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder unorganische Körper enthalten. Um das Verfahren ungetrennt vorführen zu können, habe ich vorgezogen, es in diesem Anhange zu behandeln. Das Charakteristische des Verfahrens, welches im Allgemeinen dem in §. 178 beschriebenen nachgebildet ist, besteht darin, dass das Verbrennungsrohr von Glas ersetzt ist durch eine Röhre von Schmiedeeisen, und das statt des Sauerstoffgases nur gereinigte Luft angewandt wird. Der Apparat bleibt in Folge der ersten Abänderung für zahlreiche Analysen brauchbar und eignet sich somit namentlich zur Verwendung bei grossen Versuchsreihen von wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung. — Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch zahlreiche Beleganalysen der verschiedensten Art erwiesen. Die meisten Resultate sind als durchaus befriedigende zu bezeichnen.

Das Verbrennungsohr AB (Fig. 141 a. f. S.) ist von gezogenem Schmiedeeisen von 20 bis 22 Mm. Durchmesser und 115 Centimeter Länge. Es ragt auf jeder Seite 20 Centimeter aus dem Verbrennungsofen heraus. Man beginnt damit, die innere Oberfläche der Röhre zu oxydiren, indem man sie zum Rothglühen erhitzt und Wasserdampf hindurchstreichen lässt. Sobald der Zweck vollständig erreicht ist, bringt man in den mittleren Theil zwischen E und F eine lange Schicht von stark geglühtem groben Kupferoxyd und gibt derselben festen Halt durch an der Oberfläche oxydirte Kupferblechspiralen. Die leeren Theile der Röhre FB und AE sind bestimmt, lange halbcylindrische Schiffchen von starkem Eisenblech aufzunehmen, welche durch an dem einen Ende befestigte Eisendrähte herausgezogen werden können. Das in den vorderen Theil der Röhre bei D einzuschiebende Schiffchen ist 20 Centimeter lang; es wird bei Verbrennung von Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, mit grobem Kupferoxyd gefüllt, oder — bei leicht verbrennlichen — gar nicht

*) Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. 68. 394.



Fig. 141.

eingeschoben, bei stickstoffhaltigen füllt man es mit frisch reducirten Kupferdrehspänen, bei schwefel- oder chlorhaltigen mit Mennige oder mit chromsaurem Bleioxyd. Das in den hinteren Theil der Röhre bei *CE* einzuschiebende Schiffchen ist 30 Centimeter lang. Bei Analysen von Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, füllt man es mit mässig geglühtem Kupferoxyd, bei Analysen schwefel-, chlor- oder bromhaltiger Substanzen mit geschmolzenem und gepulvertem chromsauren Bleioxyd. Zum Auffangen des bei der Verbrennung producirten Wassers wendet Cloëz ein U-förmiges mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefülltes Rohr an, dann folgt der Kaliapparat und ein U-förmiges mit Kalihydratstückchen gefülltes Rohr. Die durch das Verbrennungsrohr zu leitende Luft lässt Cloëz zuerst durch ein kleines, verdünnte Kalilauge enthaltendes Fläschchen, in dessen Flüssigkeit die luftzuführende Röhre nur eben eingetaucht, streichen, dann durch einen stehenden, am unteren Ende eingeengten Cylinder, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält (Fig. 61 auf S. 215), dann durch zwei lange, wagerecht befestigte Röhren mit aufgebogenen Enden, von denen das erste mit porösem Chlorcalcium das zweite mit Kalihydratstückchen gefüllt ist.

Soll eine nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende feste Substanz verbrannt werden, so füllt man, wie erwähnt, die beiden Schiffchen mit Kupferoxyd, erhitzt das Rohr, so weit es im Ofen liegt und leitet 10 bis 15 Minuten lang einen langsamen Luftstrom hindurch; das vordere Ende bleibt offen. Man lässt alsdann den das Schiffchen *CE* enthaltenden Theil des Rohres erkalten, fasst das Rohr mit der Zange (Fig. 142), nimmt den Stopfen *A*

Fig. 142.



weg, zieht das Schiffchen heraus und lässt es in einem besonderen, nur zu diesem Zwecke bestimmten geschlossenen Eisenrohre erkalten, wenn man nicht vorzieht, es in dem Verbrennungsrohr erkalten zu lassen. Sobald das Schiffchen hinlänglich abgekühlt ist, so dass Verflüchtigung oder Zersetzung der zuzumischenden organischen Substanz nicht mehr zu befürchten ist, zieht man es mit der Zange heraus stellt es auf ein dünnes Kupferblech und streicht mittelst des gestielten Hakens von polirtem Eisen (Fig. 143) einen

Theil des Kupferoxydes in die kleine Schaufel von Messingblech (Fig. 144). Man vertheilt jetzt rasch die zu verbrennende Substanz in der ganzen

Fig. 143.



Fig. 144.



Länge des Schiffchens auf die gebliebene Kupferoxydschicht, schüttet die in der Schaufel enthaltene rasch darauf, schiebt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre, welche man zuvor mit den Absorptionsapparaten verbunden hat, schliesst das Rohr auch hinten mit seinem Kork und lässt die Luft langsam durch den Apparat streichen. Man leitet alsdann die Verbrennung wie gewöhnlich, d. h. man erhitzt die Substanz von vorn nach hinten fortschreitend, während man den mittleren und vorderen Theil der Röhre im Glühen erhält. Den Gang der Verbrennung und ihr Ende erkennt man aus der Vergleichung der in das Kalifläschchen des Luftreinigungsapparates einerseits und in den gewogenen Kaliapparat andererseits eintretenden Gasblasen. Nach der Beendigung nimmt man die gewogenen Absorptionsapparate weg, fährt mit dem Erhitzen der Röhre unter Durchleitung eines stärkeren Luftstromes fort, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und schreitet dann sofort zur folgenden Analyse.

Flüssige nicht flüchtige Substanzen behandelt man in gleicher Weise, indem man sie mit Hülfe eines ausgezogenen Röhrchens auf die Kupferoxydschicht im Schiffchen *CE* bringt und ihr Gewicht durch Zurückwägen des Röhrchens bestimmt. — Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Amylen, Benzin etc.) wägt man in einer kleinen verstopften Röhre mit ausgezogenem Ende ab. Nach Wegnahme des Stöpfchens legt man das Röhrchen auf die in dem Schiffchen *CE* befindliche Kupferoxydschicht und zwar an das Ende des Schiffchens, schiebt dieses in das Verbrennungsrohr und lässt, einen langsamen Luftstrom die Röhre durchstreichen, deren vordere Hälfte rothglühend ist. Genügt der Luftstrom nicht, die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Kupferoxyd zuzuführen, so erhitzt man den Theil des Rohres, in welchem sich die zu verbrennende Flüssigkeit befindet, zuletzt von vorn nach hinten fortschreitend.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen ersetzt man das mit Kupferoxyd gefüllte Schiffchen *D* durch ein mit Kupferdrehspänen gefülltes Kupferschiffchen, deren erst oxydirte Oberfläche durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt worden ist. Der Luftstrom muss alsdann besonders langsam und erst gegen Ende etwas stärker sein, damit der vordere Theil des Schiffchens immer noch metallisch und somit fähig bleibt, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu reduciren.

Bei Analysen schwefelhaltiger, chlor-, brom- oder jodhaltiger Substanzen wendet man im Schiffchen *CE* chromsaures Bleioxyd und im Schiffchen *D* vollkommen trockene Mennige oder ebenfalls chromsaures Bleioxyd an und erhitzt das vordere Schiffchen nur zur beginnenden Rothgluth, damit der Inhalt desselben nicht schmelze.

Bei der Verbrennung organischer Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, wählt man zur Aufnahme derselben ein Porzellanschiffchen, welches man auf einem Platinblech mit aufgebogenen Rändern mit Hülfe eines an diesem befestigten Drahtes bis an die bleibende Kupferoxydschicht in der Mitte des Rohres schiebt. Nachdem die Producte der trockenen Destillation verbrannt sind, verbrennt schliesslich die gebliebene Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der durchgeleiteten Luft. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. der graphitartigen Kohle, welche sich in Gasretorten ablagert, dauert die Operation zwar etwas länger, als wenn man Sauerstoff anwendet, die Resultate fallen aber nach Cloëz eben so genau aus.

Auch zur Bestimmung des Stickstoffes aus dem Volum nach dem Dumas'schen Principe (§. 185 aa.) lässt sich, nach Angabe des Verfassers, der beschriebene Apparat benutzen. Das vordere Schiffchen wird alsdann mit oxydirt gewesenen und reducirten Kupferdrehspänen, das hintere mit Kupferoxyd und der Substanz beschickt. In das hintere Ende des Rohres leitet man mittelst einer durch einen Hahn absperrbaren Röhre reine Kohlensäure ein, bis alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Sobald dieses der Fall, sperrt man durch Schliessen des genannten Hahnes die Kohlensäure ab, bringt das vorn am Rohre befestigte Gasleitungsrohr unter den mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder, erhitzt die zuvor nur in der Mitte und vorn zum Glühen gebrachte Röhre nun auch nach hinten zu, hebt zuletzt den Cylinder so weit thunlich, um den Quecksilberdruck möglichst zu verringern, und leitet nun, nach Oeffnung des Hahns, Kohlensäure durch das Rohr, bis alles Stickgas in den Cylinder übergeführt ist. Die Einzelnheiten des Verfahrens sind im Uebrigen im §. 185. aa. nachzusehen. Bei Construction des Kohlensäureentwickelungsapparates muss darauf gesehen werden, dass dem Gase die nöthige Spannung gegeben werden kann, um den Quecksilberdruck zu überwinden.

III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Aequivalent organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrungsweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

§. 193.

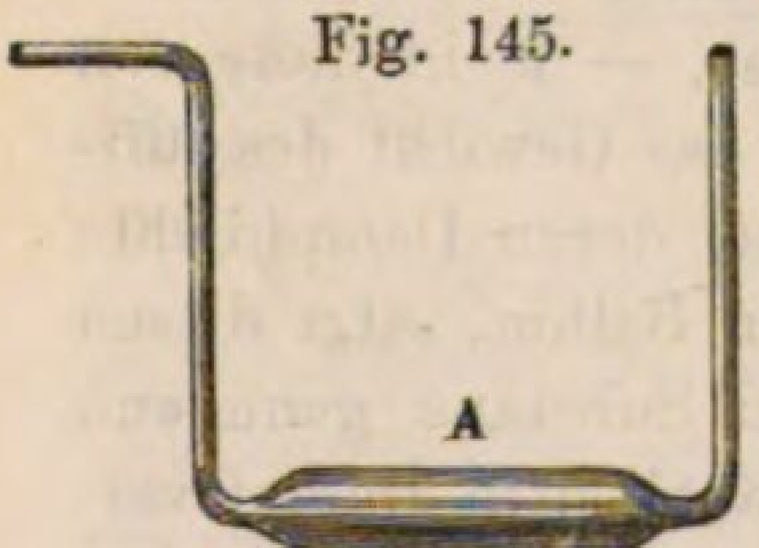
1. **Man ermittelt die Menge eines Körpers von bekanntem Aequivalent, die sich mit der ihrem Aequivalente nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet.**

Auf diese Weise bestimmt man das Aequivalent der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenter Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen oder Säuren Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Aequivalent berechnet wird, werden wir unten bei „Berechnung der Analysen" sehen; hier sprechen wir nur von der Ausführung.

a. Bei *organischen Säuren* bestimmt man das Aequivalent am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse ausserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalkverbindungen angewandt. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalksalzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze als wasserfrei betrachtet.) — Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im vierten Abschnitte bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. Bei *organischen Basen*, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer anderen leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, kann man das Aequivalent einfach dadurch bestimmen, dass man in einer abgewogenen Menge die Quantität der Säure nach den gewöhnlichen Methoden ermittelt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man, nach v. Liebig, eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Trockenröhre (Fig. 145), bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsauren Gas, zuletzt (während man die Röhre auf 100° C. erhitzt (Seite 55, Fig. 32), Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. — Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Fällen der salzsauren Basen mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Aequivalent derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 124) geglüht, und das zurückgebliebene Platin wird gewogen.

Fig. 145.



c. Bei *indifferenten Körpern* hat man öfters keine andere Wahl, als das Aequivalent aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem manche dieser Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen. Bleibt hierbei über den Werth des Aequivalents auch leicht ein Zweifel, weil sich das Bleioxyd oft in verschiedenen Verhältnissen mit den Substanzen verbindet, so ist die Analyse solcher Verbindungen doch stets von Interesse, weil man daraus erfährt, ob die Substanz sich als solche mit dem Bleioxyd verbindet, oder ob bei der Verbindung Wasser austritt.

Zuweilen gehen organische Substanzen auch mit Wasser feste und krystallisirbare Verbindungen ein, aus deren Analyse sich das Aequivalent derselben ableiten lässt.

§. 194.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Von den vielen Methoden, welche zur Erreichung des genannten Zweckes in Vorschlag gekommen sind, beschreibe ich im Folgenden nur diejenigen zwei, welche in den Laboratorien als die einfachsten und zweckmässigsten häufiger ausgeführt werden. Bei allen Dampfdichtebestimmungen ist es erforderlich, dass die Temperatur, bei der sie vorgenommen werden, hinreichend hoch über dem Siedepunkte der betreffenden Substanzen liegt, so dass die Dämpfe den Ausdehnungscoëfficienten der Gase besitzen. Die ausserordentliche Wichtigkeit dieses Satzes ergibt sich daraus, dass man bei den den Siedepunkt nur wenig übersteigenden Temperaturen höhere Dampfdichten findet. Dieselben nehmen mit steigender Temperatur ab und werden erst bei einer bestimmten Grenze constant.

A. *Verfahren von Dumas.*

Die Umrisse dieser Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockener Luft gefülltes Glasgefäss, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet, wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem ersterhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefässes. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmässigen, den Siedepunkt der Substanz genügend übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt und der Ueberschuss desselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft heraus getrieben ist, verschliesst sodann das Glasgefäss luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefässes ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichtes desselben. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Barometerstand und gleiche Temperatur reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse sowohl bei der ersten Wägung wie beim Verschliessen des mit Dampf erfüllten Gefässes, bedarf keiner Erwähnung.

Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. —

Wir beschreiben hier bloss die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate, sowie in Betreff der Schlüsse, die man daraus auf die Zusammensetzung der Körper ziehen kann, auf „Berechnung der Analysen“ §. 204.

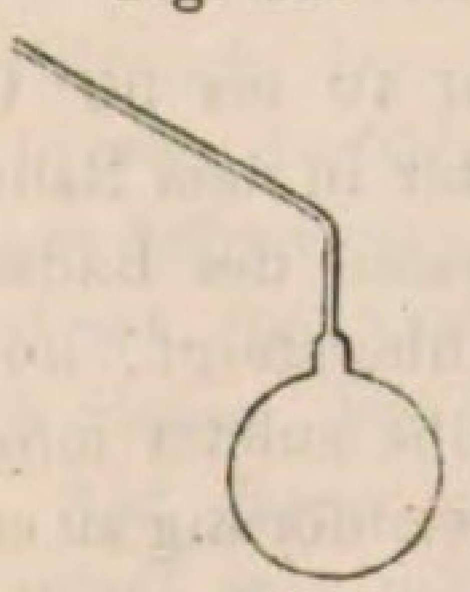
a. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Man bedarf von derselben 6 bis 8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermaassen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreiem Glase von 250 bis 500 Cubikcentimenter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockene Luft eintreten und wiederholt dies nochmals (hierzu dient der §. 174 Fig. 105 abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauche vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäss von der in Fig. 146 dargestellten Form erhält.

Man schneidet die äusserste Spitze ab und schmelzt die Kanten über der Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmässig, das Glas des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

Fig. 146



3. Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll (siehe Fig. 147, S. 626).

Was die Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 30 bis 40° C. über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser oder Oel lassen sich fast alle Bestimmungen ausführen. Ein Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° C. steigern lässt) hinreicht, angenehmer als ein Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. Ein Apparat zur Befestigung des Ballons. Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendraht. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, siehe Fig. 147.

5. Quecksilber, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrirte Messröhre von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. Gas- oder Weingeistlampe und Löthrohr.

8. Ein genaues Barometer.

9. Ein genaues Thermometer, mit entsprechend hoher Scala.

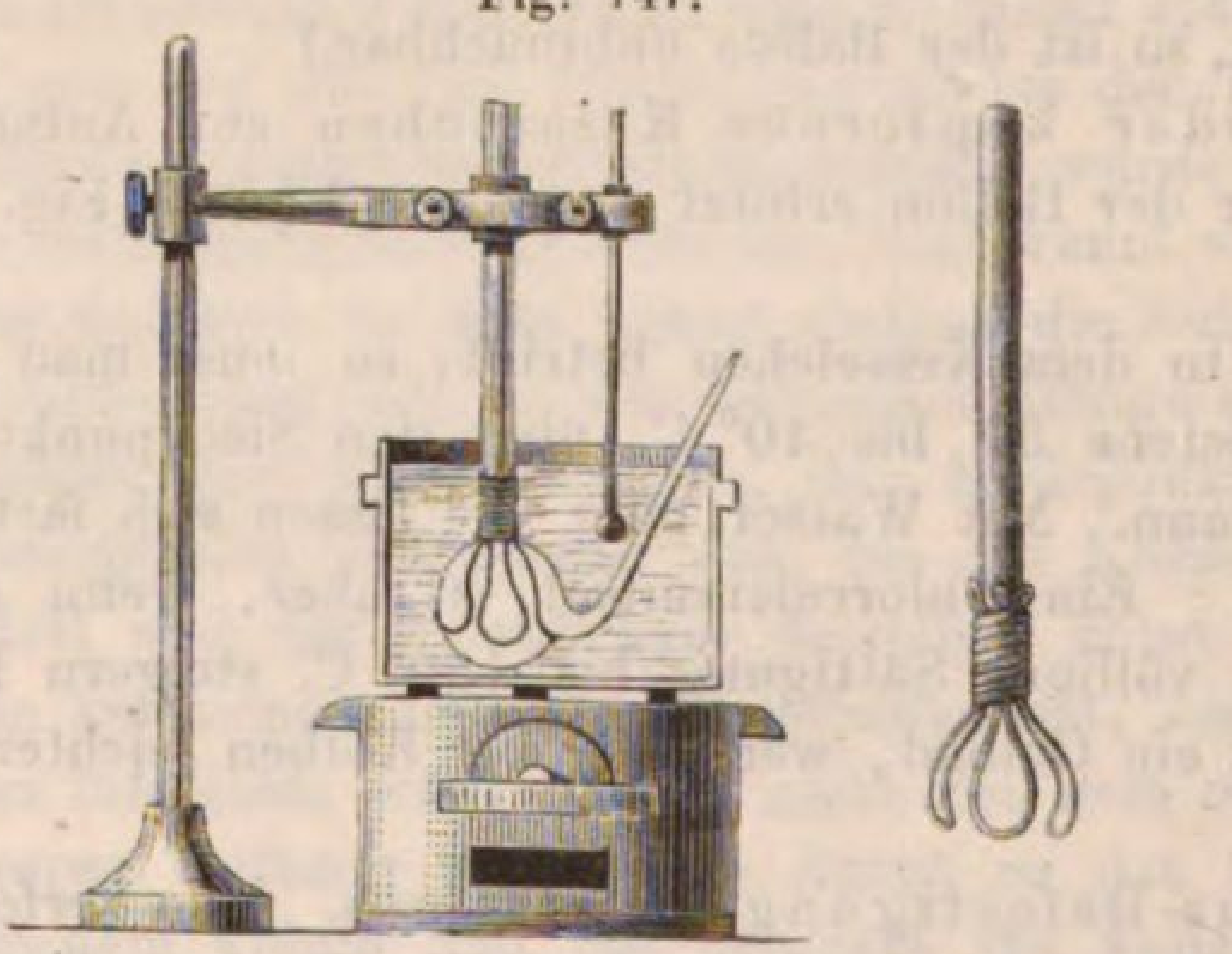
b. *Ausführung.*

α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sein Gewicht sich gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angibt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht bloss den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in demselben nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist, tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (a. 3.) auf 40 bis 50° C. und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer in dem Bade, so wie es Fig. 147 zeigt. Man steigert jetzt die Temperatur des Bades, bis sie den Siedepunkt der Substanz um 30 bis 40° C. übersteigt, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium- oder Oelbad), dieselbe zuletzt möglichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulirung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu; allmählich aber lässt derselbe nach und zuletzt (etwa nach 1/4 Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bade hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemal hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmelzt man die Spitze mit Hülfe einer Lampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze hermetisch verschlossen

Fig. 147.



sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohre abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre festgehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bade, wäscht ihn nach dem Erkalten aufs Sorgfältigste ab, trocknet ihn vollkommen und wägt ihn wie oben.

ε. Man taucht seine Spitze der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsobald stürzt das Quecksilber in den Ballon, indem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im anderen Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte Röhre (a. 6.) ausgiesst, im letzten füllt man den Ballon alsdann mit Wasser und misst auch dieses. Die Differenz beider Messungen gibt die Menge der Luft an.

Auf die so erhaltenen Resultate, welche bei guter Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen, gründet man nun die Berechnung, wie unten bei „Berechnung der Analysen" §. 204 gezeigt werden wird.

B. *Verfahren von Gay-Lussac.*

Während bei dem Dumas'schen Verfahren die Substanz nachträglich gewogen wird, deren Dampf einen bekannten Raum unter bestimmten Umständen erfüllt hat, wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren ermittelt, welchen Raum der Dampf einer zuvor abgewogenen Substanzmenge unter bestimmten Umständen einnimmt. — Man führt die Methode zweckmässig in der von H. Schiff modificirten Art*) aus. Der Apparat zeichnet sich durch Einfachheit aus, ist aber nur für Temperaturen unter 200° C. anwendbar, hauptsächlich aber für Temperaturen unter 100° C. geeignet.

Der zum Messen des Dampfvolums bestimmte Cylinder *a* (Fig. 148 a. f. S.) sei 30 bis 35 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit; er ist zum offenen Ende hin mit einer Millimetertheilung versehen; eine vorher zu entwerfende Tabelle gibt an, wieviel Cubikcentimeter die Röhre bis zu jedem Theilstriche fasst (Seite 26). — Der äussere Glascylinder *b* sei etwa 40 Centimeter lang und entsprechend weit. Die innere Höhe

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 320.

desselben muss in Millimetern genau bekannt sein. — Der mit Blei ausgegossene Handgriff *c* umfasst mittelst vier federnder Zungen das geschlossene Ende der Messröhre. Sein Gewicht muss genügen, um die mit Dampf gefüllte Röhre niederzudrücken, also im Hinblick auf die angegebenen Dimensionen des Messcylinders ungefähr 130 Grm. betragen. Seitlich trägt der Griff ein Häkchen, an welches das Thermometer aufgehängt wird.

Fig. 148.



In den äusseren Cylinder *b* bringt man eine etwa 15 Millim. hohe Quecksilberschicht. Den Messcylinder füllt man vollkommen mit Quecksilber, am besten mit darin ausgekochtem, und stürzt ihn in eine flache Quecksilberwanne um. Man bringt nun eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit in ein vor der Lampe ausgeblasenes dünnwandiges Glaskügelchen (Fig. 149), lässt dasselbe in dem mit Quecksilber gefüllten Messcylinder aufsteigen, und transportirt denselben mit Hülfe eines langgestielten Eisenlöffels von der Form, wie man sie bei Verbrennungen in Sauerstoffgas anzuwenden pflegt, in den weiteren Cylinder.

Fig. 149.



Das Springen des Glaskügelchens und die Dampfbildung wird dadurch veranlasst, dass man den äusseren Cylinder *b* vorsichtig und bis zum Rande mit einer Flüssigkeit füllt. Je nach dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz nimmt man hierzu entweder siedendes Wasser oder irgend eine Salzlösung, am besten etwas verdünntes Glycerin oder eine Lösung von Chlorcalcium in verdünntem Glycerin. Das specifische Gewicht der heissen Flüssigkeit ist auf geeignete Art (nach H. Schiff mittelst eines Aräometers) zu bestimmen. Der äussere Cylinder steht auf einem starken, niedrigen Dreifuss in einer kleinen Glaswanne; dieselbe nimmt die bei der Dampfbildung überfliessende Flüssigkeit auf, und man füllt sie ausserdem noch nahezu bis zum Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder mit der heissen Flüssigkeit, damit auch dieses die entsprechende Temperatur annehme. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung derart verlangsamt, dass man das Dampfvolumen als stationär betrachten kann. Man notirt Thermometer- und Barometerstand,

den Stand des Quecksilbers in der Messröhre, sowie den an der Scala der Messröhre abzulesenden des Quecksilbers im äusseren Cylinder und schreitet alsdann zur Berechnung nach §. 204.

C. Die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern von hohen Siedepunkten geschieht nach der Methode von Deville und Troost*), in Betreff deren ich auf die Originalabhandlung verweise.

§. 195.

3. Eine grosse Anzahl indifferenter Körper lassen sich mit Basen oder Säuren schlechterdings nicht verbinden, oder nur zu Verbindungen, aus denen sich das Aequivalent nicht gut ableiten lässt. In solchen Fällen bestimmt man das Aequivalent derselben, indem man durch Einwirkung von Säuren, Basen, Halogenen etc. Spaltungs-, Substitutions- oder sonstige Umwandlungsproducte darstellt, deren Aequivalent bekannt ist oder bestimmt werden kann, — oder man erschliesst es aus der Bildungsweise der fraglichen Verbindung. Man nimmt in diesen Fällen dasjenige Aequivalent als das richtige an, welches die einfachste Erklärung der Entstehungs- und der Zersetzungsprocesse gestattet. — Diese Art der Aequivalentbestimmung greift demnach tief in die organische Chemie ein und kann, da sich allgemein anwendbare Verfahrungsweisen nicht angeben lassen, hier nicht weiter besprochen werden.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 42.

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analysen.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grosser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfachen Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

§. 196.

Wie sich aus den in der „Ausführung der Analyse“ beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergibt, werden die Körper, deren Gewicht man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Ver-

bindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — In der Regel pflegt man die Resultate auf 100 Thle. Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. Wurden die Bestandtheile unverbunden ausgeschieden, so kann dies geradezu geschehen; hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden.*

§. 197.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 118. 1.). — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm Quecksilber:

$$2{,}945 : 2{,}499 = 100 : x$$
$$x = 84{,}85$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Thle. Quecksilberchlorür 84,85 Thle. Quecksilber und demnach 15,15 Chlor.

Da man bereits weiss, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.:

	gefunden	berechnet (vergl. §. 84. b.)
Quecksilber	84,85	84,94
Chlor	15,15	15,06
	100,00.	100,00.

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

§. 198.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun durch genaue Versuche ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel-de-Tri-Aufgabe, sofern man

Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Ausserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient hat oder überhaupt das Gas feucht gemessen wurde.

In der am Ende des Buches befindlichen Tabelle Nr. 5. nun, in welcher angegeben ist, wieviel Gramm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0^0 und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0^0 und 0,76 Barometerstand zurückführt.

α. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0^0 oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0^0 und 100^0 C.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreduction derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten gemessen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoëfficienten kaum von einander abweichen und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoëfficienten der Gase, d. h. als die Grösse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genanten Untersuchungen

0,3665

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um $\frac{0,3665}{100}$, d. i. um 0,003665 aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt 1 Cubikcentimeter Gas von 0^0 bei 10^0 C. ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0,003665), \text{ d. i.} = 1,03665.$$

Fragt man, wieviel 100 CC. von 0° bei 10° C., so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0{,}003665), \text{ d. i.}$$

$$100 \times 1{,}03665, \text{ d. i. } 103{,}66500.$$

Fragt man, wieviel 1 CC. von 10° C. bei 0°, so findet man

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0{,}003665)}, \text{ d. i.} = 0{,}965.$$

Wieviel sind 103,665 CC. von 10° C. bei 0°?

$$\frac{103{,}665}{1 + (10 \times 0{,}003665)} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken.

Will man ein Gasvolum von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. Reducirt man umgekehrt ein Gasvolum von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch oben genannte Zahl zu dividiren; denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Grösse, in der sie uns erscheint.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so grösseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je grösser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 10 CC. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 1 CC. und bei einem von $^1/_{10}$ Atmosphäre 100 CC. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen, z. B. den bei Gasanalysen öfters angewandten von 1000 Millimetern.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 780 Millimeter 100 CC. ein, wie viel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$

$$x = 102{,}63.$$

Wieviel betragen 100 CC. Gas, bei 750 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$
$$x = 98{,}68.$$

Wieviel sind 150 CC. Gas bei 760 Mm. gemessen, reducirt auf einen Druck von 1000 Mm.:

$$1000 : 760 = 150 : x$$
$$x = 114.$$

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf sein Volum in trockenem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Grösse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raum oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angibt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle gibt die Grösse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer grösser, als wenn es durch Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 759 Mm. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von 15° C. 100 CC. Gas gemessen; welches Volum würde es im trockenen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei 15° C. = 12,677, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke von 759 Mm., sondern unter dem wirklichen von 759 — 12,677 d. i. von 746,323 Mm.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die in *β.* betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$760 : 746{,}323 = 100 : x$$
$$x = 98{,}20.$$

Hat man nun durch die in *α.* und *β.* und respective *γ.* betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle 5. beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel-de-Tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 0,5 Grm. 30 CC. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Mm. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 CC.) Stickgas von 0° und 760 Mm. 1,25456 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$1000 : 1{,}25456 = 30 : x$$
$$x = 0{,}0376,$$

und ferner:

$$0{,}5 : 0{,}0376 = 100 : x$$
$$x = 7{,}52,$$

demnach sind in der untersuchten Substanz 7,52 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. **Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.**

§. 199.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlensauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff, — Chlor durch titrirte Jodlösung etc., so muss man, um die Rechnung auf die in 1. betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel-de-Tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen.

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm. erhalten; wie viel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

1 Gewichtstheil Wasserstoff,
8 Gewichtstheilen Sauerstoff,
9 Gewichtstheile Wasser.

Wir setzen demnach an:

$$9 : 1 = 1{,}000 : x$$
$$x = 0{,}11111 \ldots$$

Aus dem eben betrachteten Ansatze ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{9} \times 1{,}000 = x$$

$$\text{d. i. } 0{,}11111 \ldots \times 1{,}000 = x$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser $\times$ 0,11111 . . . = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$517 \times 0{,}11111 = 57{,}444.$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergibt sich ferner folgende Gleichung:

$$\frac{9}{1} = \frac{1{,}000}{x}$$

$$\text{also } 9 = \frac{1{,}000}{x}$$

$$\text{also } x = \frac{1{,}000}{9}$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57,444.$$

Auf diese Art kann man für eine jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden muss, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. 3.).

So ergibt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,96 dividirt, oder mit 0,06269 multiplicirt, so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei Weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden; sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

$$22 : 6 = \text{gefundene Kohlensäure} : x$$

abgeleitet ist; denn

$$22 : 6 = 11 : 3.$$

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. 4. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 bis 9 und somit braucht man bloss diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasserstoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für $^1/_{10}$ und für $^7/_{100}$ geltenden Zahlen zusammenzählt, also:

0,55555
0,011111
0,0077778

0,5744388.

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

0,55555
0,11111
0,77778

1,44444

addiren müsse, ergibt sich von selbst; denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heisst, wir hätten gefunden, wie viel in 5 + 1 + 7 = 13, nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben Betrachtung ergibt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

55,555
1,1111
0,77778

57,44388.

3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

§. 200.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher S. 434 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei den wichtigeren der im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

a. *Indirecte Bestimmung des Natrons und Kalis.*

Dieselbe wird ausgeführt, indem man entweder die Summe der schwefelsauren Alkalien und die darin enthaltene Schwefelsäure, oder die Summe der Chlormetalle und das darin enthaltene Chlor bestimmt.

Die Berechnung kann nach verschiedenen Arten ausgeführt werden. Ich führe im Folgenden zwei derselben an.

α. Man habe gefunden 1,9761 Grm. schwefelsaures Natron + schwefelsaures Kali und darin 1,000 Grm. Schwefelsäure.

Erste Berechnungsart.

Wäre die Schwefelsäure = 1.000 Grm. nur an Kali gebunden, so würde die Menge des schwefelsauren Salzes betragen 2,17775, nach dem Ansatze:

$$40 : 87,11 = 1,000 : x \,.\, x = 2,17775.$$

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der für die schwefelsauren Salze gefundenen, also 2,17775 — 1,9761 = 0,20165 rührt daher, dass in dem Gemenge ein Theil des schwefelsauren Kalis ersetzt ist durch schwefelsaures Natron. Dieser Theil ist proportional der gefundenen Differenz und wird einfach durch folgenden Ansatz gefunden:

Die Differenz zwischen dem Aequivalent des KO, SO_3 und dem des NaO, SO_3 (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des schwefelsauren Natrons (71), wie die gefundene Differenz zu dem in dem Gemenge enthaltenen NaO, SO_3.

$$\text{Also} \quad 16,11 : 71 = 0,20165 : x$$
$$x = 0,8887 = NaO, SO_3,$$
$$\text{und } 1,9761 - 0,8887 = 1,0874 = KO, SO_3.$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire die gefundene Schwefelsäure mit 2,17775, — ziehe von dem Producte ab die Summe der schwefelsauren Salze und multiplicire den Rest mit 4,4072, so findet man die Menge des schwefelsauren Natrons.

Zweite Berechnungsart.

Setzen wir k = schwefelsaures Kali und n = schwefelsaures Natron, so ergibt sich die Gleichung:

$$k + n = 1,9761$$
$$\text{oder } k = 1,9761 - n.$$

In 1 Thl. schwefelsaurem Natron ist 0,56338, — in 1 Thl. schwefelsaurem Kali 0,45919 Schwefelsäure enthalten.

Die Quantität der in dem Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali enthaltenen Schwefelsäure, d. i. 1,000 Grm., muss also gleich sein 0,56338 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Natron (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Natrons) + 0,45919 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Kali (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Kalis).

Wir bekommen so die zweite Gleichung:

$$(k \times 0,45919) + (n \times 0,56338) = 1,000$$
$$\text{oder} \quad k = \frac{1,000 - (n \times 0,56338)}{0,45919}$$

Setzt man jetzt statt k den oben dafür erhaltenen Werth, so bekommt man

$$1{,}9761 - n = \frac{1{,}000 - (n \times 0{,}56338)}{0{,}45919}.$$

und bringt man den Nenner des Bruches weg:

$$(1{,}9761 \times 0{,}45919) - (n \times 0{,}45919) = 1{,}000 - (n \times 0{,}56338)$$

das ist

$$0{,}90741 - (n \times 0{,}45919) = 1{,}000 - (n \times 0{,}56338).$$

Bringt man jetzt die beiden n auf eine Seite, so erhält man

$$(n \times 0{,}56338) - (n \times 0{,}45919) = 1{,}000 - 0{,}90741,$$

oder

$$n = \frac{1{,}000 - 0{,}90741}{0{,}56338 - 0{,}45919} = \frac{0{,}09259}{0{,}10419} = 0{,}8887.$$

In dem Gemenge ist somit 0,8887 NaO, SO_3, folglich 1,9761 — 0,8887 = 1,0874 KO, SO_3.

Aus der genannten Entwickelung lässt sich nun folgende allgemeine Formel ableiten, wenn a gleich dem Gemenge, — n gleich dem darin enthaltenen NaO, SO_3, — k gleich dem darin enthaltenen KO, SO_3 und s gleich der darin enthaltenen SO_3 ist:

$$n = \frac{s - (a \times 0{,}45919)}{0{,}10419}$$

und $k = a - n$.

Angenommen z. B., wir hätten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron gefunden 20 Grm. und darin Schwefelsäure 10,5 Grm., wie viel ist von den einzelnen Salzen vorhanden?

$$n = \frac{10{,}5 - (20 \times 0{,}45919)}{0{,}10419}, \text{ d. i.}$$

$$= \frac{10{,}5 - 9{,}1833}{0{,}10419} = \frac{1{,}3162}{0{,}10419} = 12{,}63,$$

$$k = 20 - 12{,}63 - 7{,}37.$$

Also bestehen die 20 Grm. des Gemenges aus 12,63 NaO, SO_3 und 7,37 KO, SO_3.

β. Man habe gefunden 3 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium und darin 1,6888 Chlor:

Aeq. des Chlors		Aeq. des KCl		Gefundenes Chlor.
35,46	:	74,57	=	1,6888 : x
		x	=	3,5514.

Wäre alles Chlor an Kalium gebunden, so hätten die Chlormetalle 3,5514 wiegen müssen. Da sie weniger wiegen, ist auch Chlornatrium zugegen und zwar eine der Differenz, d. i. 3,5514 — 3,000 = 0,5514, proportionale Menge, welche gefunden wird nach dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des KCl und NaCl (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des NaCl (58,46), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen Chlornatrium, also:

$$16{,}11 : 58{,}46 = 0{,}5514 : x$$
$$x = 2{,}000 \text{ NaCl}$$
$$\text{und } 3 - 2 = 1{,}000 \text{ KCl.}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire den Chlorgehalt des Gemenges mit 2,1029, — ziehe von dem Producte ab die Summe der Chlormetalle und multiplicire den Rest mit 3,6288, so findet man das im Salzgemenge enthaltene Chlornatrium.

Will man direct das Natrium und Kalium durch die Rechnung finden, so kann man sich folgender Formeln *) bedienen.

Kalium sei x, Natrium y, das Salzgemenge S, das gefundene Chlor A.

$$x = \frac{[(S - A) \cdot 1{,}54] - A}{0{,}63}$$

$$y = \frac{A - [(S - A) \cdot 0{,}91]}{0{,}63}$$

$$1{,}54 = \frac{Cl}{Na}$$

$$0{,}91 = \frac{Cl}{K}$$

$$0{,}63 = \frac{Cl}{Na} - \frac{Cl}{K}.$$

b. *Indirecte Bestimmung des Strontians und Kalks.*

Dieselbe kann ausgeführt werden indem man die Summe der kohlensauren Salze und die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt (§. 154. 8.) Gesetzt wir hätten gefunden 2 Grm. kohlensaure Salze und darin 0,7383 Kohlensäure:

Aeq. der CO_2		Aeq. des SrO, CO_2		Gefundene CO_2
22	:	73,75	=	0,7383 : x
		x	=	2,47498.

D. h. wäre alle Kohlensäure an Strontian gebunden, so hätten die kohlensauren Salze wiegen müssen 2,47498 Grm. Das Mindergewicht = 0,47498 ist proportional dem vorhandenen kohlensauren Kalk, und es ergibt sich letzterer aus dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des SrO, CO_2 und des CaO, CO_2 (23,75) verhält sich zu dem Aequivalente des CaO, CO_2 (50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen kohlensauren Kalk, also

$$23{,}75 : 50 = 0{,}47498 : x$$
$$x = 1$$

*) Bosse, siehe Otto's Lehrbuch, 3. Aufl., II, 2. 928.

Also bestand obiges Gemenge aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk und 1 Grm. kohlensaurem Strontian.

Aus der Auseinandersetzung lässt sich folgende abgekürzte Rechnung ableiten:

Man multiplicire die gefundene Kohlensäure mit 3,3523, ziehe von dem Producte die Summe der kohlensauren Salze ab und multiplicire den Rest mit 2,10526, so findet man den kohlensauren Kalk.

c. *Indirecte Bestimmung des Chlors und Broms* (§. 169. 1.)

Gesetzt das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hätte 2 Grm. gewogen, und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors 0,100 Grm. betragen. Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich bloss zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts anderes ist, als der Unterschied im Gewichte zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle getretenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers = die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$44{,}54 : 187{,}97 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}422025.$$

In den 2 Grm. des Gemenges sind also 0,422025 Grm. Bromsilber, demnach 2 — 0,422025 = 1,577975 Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergibt sich aus dieser Entwickelung, dass man die gefundene Gewichtabnahme nur mit $\frac{187{,}97}{44{,}54}$, d. i. mit 4,22025 zu multipliciren brauche, um die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers, und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach §. 199 die Mengen und nach §. 196 die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

Anhang zu I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 201.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als

Summe bekommen muss. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen aus dem Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen nur dann hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile mit gutem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht zu ersehen, um so grösser sein, je geringer die Anzahl der direct bestimmten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste man bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die Menge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 96) gesehen haben, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird man in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, bald weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu anzuführen.

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorkaliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kalis:

Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	99,94	100,07

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämmtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maasse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei- oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehmen.

Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewandten Substanz, sofern man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwandten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

1) 2 Grm. AB gaben 0,99 Grm. A.
2) 50 Grm. AB gaben 24,00 Grm. A.

Aus Analyse 1) ergiebt sich, dass AB enthält	49,50	Proc. A,
„ „ 2) „ „ „ AB „	48,00	„ „
Summa	97,50	Proc. A.
Mittel	48,75	„ „

Falsch wäre es, zu sagen:

$$2 + 50 = 52 \text{ AB gaben } 0,99 + 24,0 = 24,99 \text{ A},$$

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1) auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmässig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

II. Aufstellung empirischer Formeln.

§. 202.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man dafür eine sogenannte **empirische** Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen gibt, die mit den gefundenen ganz oder nahezu übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischen Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Aequivalent nicht bestimmen lässt, z. B. bei Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verhältniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben.

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aequivalent des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Aequivalent der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x, d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure, also

$$8 : 16 = 1 : x$$
$$x = 2.$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente finden durch den Ansatz:

6	:	6	= 1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoff in 1 Aeq. Kohlensäure)	
		x	= 1.

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Aequivalent der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

27,273 Kohlenstoff
72,727 Sauerstoff
100,000 Kohlensäure,

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Aequivalent annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir:

8	:	72,727	= 1 : x
(Aeq. des O)		(Sauerstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 9,0910,

und ferner

6	:	27,273	= 1 : x
(Aeq. des C.)		(Kohlenstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 4,5455.

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffäquivalente ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben; denn

$$4,5455 : 9,0910 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich demnach das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Aequivalent der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheiles in der Menge desselben Bestandtheiles enthalten ist, welche sich für das angenommene Aequivalent der Verbindung ergibt.

Hat man auf diese Art die das Verhältniss ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56	Kohlenstoff
7,69	Wasserstoff
52,75	Sauerstoff
100,00.	

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$6 : 39{,}56 = 1 : x$$
$$x = 6{,}593$$
$$1 : 7{,}69 = 1 : x$$
$$x = 7{,}690$$
$$8 : 52{,}75 = 1 : x$$
$$x = 6{,}593$$

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:

$$C\ 6{,}593,\ H\ 7{,}690,\ O\ 6{,}593.$$

Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffäquivalente gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$6{,}593 : 7{,}690 = 60 : x$$

(statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen)

$$x = 70.$$

Wir haben demnach als einfachere Formel

$$C_{60}\,H_{70}\,O_{60} = C_6\,H_7\,O_6.$$

Die oben aufgeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer wirklichen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31	Kohlenstoff
7,71	Wasserstoff
52,98	Sauerstoff
100,00;	

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel

$$C_{6,552}\ H_{7,710}\ O_{6,622}$$

und durch den Ansatz

$$6{,}552 : 7{,}710 = 6{,}0 : x$$

finden wir $x = 7{,}06.$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 7,06 ohne Ungenauigkeit mit 7,00 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 6,552 und 6,622 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel

$$C_6\ H_7\ O_6,$$

und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, gibt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, sofern man ihr Aequivalent nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet				gefunden
für		für		
C_6	39,56	C_8	39,67	39,31
H_7	7,69	H_9	7,44	7,71
O_6	52,75	O_8	52,89	52,98
	100,00		100,00	100,00

III. Aufstellung rationeller Formeln.

§. 203.

Kennt man ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Aequivalent einer Substanz, so kann man dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kalis, nämlich:

Schwefel . .	44,44	Kali	39,551
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure .	60,449
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kalis = 47,11.)

Aus dem Ansatze

$$39{,}551 : 60{,}449 = 47{,}11 : x$$
$$x = 72$$

ergibt sich als x die Summe der Aequivalentzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Aequivalent der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Aequivalent mehr anzunehmen, wie wir dies §. 202 bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44{,}44 = 72 : x$$
$$x = 32,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Schwefels, und ferner:

$$100 : 55{,}56 = 72 : x$$
$$x = 40,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Sauerstoffs.

In 32 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 16, zweimal — und in 40 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 8, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher

$$S_2\,O_5.$$

2. **Bestimmung der rationellen Formel der Benzoësäure.**

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° C. getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		100,00
Benzoësäurehydrat	100,00		

(Aequivalent des Silberoxyds 115,97.)

$$50{,}67 : 49{,}33 = 115{,}97 : x$$
$$x = 112{,}904,$$

d. i. das Aquivalent der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 112,904 + 9 = 121,904, und wir setzen somit an:

$$100 : 68{,}67 = 121{,}904 : x$$
$$x = 83{,}711$$
$$100 : 4{,}95 = 121{,}904 : x$$
$$x = 6{,}035$$
$$100 : 26{,}38 = 121{,}904 : x$$
$$x = 32{,}158.$$

6 ist in 83,711 enthalten 13,95 Mal
1 „ „ 6,035 „ 6,03 „
8 „ „ 32,158 „ 4,02 „

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,95 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:

$$C_{14}\ H_6\ N_4.$$

Sie liefert	berechnet	gefunden wurde
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	100,00	100,00

3. Bestimmung der rationellen Formel des Theïns.

Stenhouse fand bei der Analyse des von seinem Krystallwasser befreiten Theïns folgende Zahlen:

1. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
2. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten $CO_2 : N = 4 : 1$.
3. 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Theïn und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	100,00

und als Aequivalent des Theïns 196,91.

Denn man hat allen Grund, anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Theïn-Platinchlorids sein werde:

$$\text{Theïn} + HCl + Pt\,Cl_2.$$

Man findet nun das Aequivalent dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0{,}143 : 0{,}5828 = 98{,}94\ (\text{Aeq. des Pt}) : x$$
$$x = 403{,}23,$$

und folglich das Aequivalent des Theïns, wenn man die Summe eines Aequivalentes Platinchlorid (169,86) und eines Aequivalentes Salzsäure (36,46) von 403,23 abzieht:

$$403{,}23 - (169{,}86 + 36{,}46) \text{ ist aber } = 196{,}91.$$

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$100 : 49{,}05 = 196{,}91 : x$$
$$x = 96{,}584$$
$$100 : 5{,}14 = 196{,}91 : x$$
$$x = 10{,}121$$
$$100 : 28{,}61 = 196{,}91 : x$$
$$x = 56{,}336$$
$$100 : 17{,}20 = 186{,}91 : x$$
$$x = 33{,}868$$

6 ist in	96,584	enthalten	16,09	Mal
1 „ „	10,121	„	10,12	„
14 „ „	56,336	„	4,02	„
8 „ „	33,868	„	4,23	„

statt welcher Zahlen man 16, — 10, — 4, — und 4 setzen kann, wodurch man die Formel erhält:

$$C_{16}\,H_{10}\,N_4\,O_4.$$

Sie liefert

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	49,47	49,05
Wasserstoff	5,15	5,14
Stickstoff	28,89	28,61
Sauerstoff	16,49	17,20
	100,00	100,00

Das salzsaure Theïn-Platinchlorid liefert Platin:

berechnet	gefunden
24,70	24,53.

4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

a. *Bei Verbindungen, welche keine isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittelung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammons erhielt ich

Natron . . .	17,93
Ammoniumoxyd	15,23
Schwefelsäure .	46,00
Wasser . . .	20,84
	100,00.

1 Aeq.	NaO	= 31	Gew.-Theile enthalten	8 O	also	17,93 —	4,63
1 „	NH_4O	= 26	„ „ „	8 O	„	15,23 —	4,68
1 „	SO_3	= 40	„ „ „	24 O	„	46,00 —	27,60
1 „	HO	= 9	„ „ „	8 O	„	20,84 —	18,52.

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

4,63 : 4,68 : 27,60 : 18,52

verhalten sich aber wie

1 : 1,01 : 5,97 : 4,00,

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

1 : 1 : 6 : 4

setzen kann, wodurch man zu der Formel

$$NaO, NH_4O, 2SO_3 + 4HO$$

oder

$$NaO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 4 \text{ aq. gelangt.}$$

b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heisst, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

			Sauerstoffgehalt
Kieselsäure	56,17		29,957
Talkerde	31,63	12,652	14,601
Eisenoxydul	8,56	1,949	
Wasser	4,04		3,590
	100,40.		

3,59 : 14,601 : 29,957

verhält sich aber wie

1 : 4,07 : 8,3,

statt welcher Zahlen man setzen kann;

1 : 4 : 8.

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:

$$4\,(RO, SiO_2) + HO \text{ oder } 4\left(\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right\}O, Si\,O_2\Big) + aq.$$

Es sind jedoch nicht bloss isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche

analoge Zusammensetzung haben. So findet man, dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,60		31,79
Thonerde	24,28	11,22	11,70
Eisenoxyd	1,58	0,48	
Kalkerde	5,77	1,61	3,90
Talkerde	1,08	0,43	
Natron	6,53	1,68	
Kali	1,08	0,18	
	99,92.		

$$3,90 : 11,70 : 31,79$$

verhält sich aber wie

$$1 : 3,0 : 8,15,$$

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 3 : 8$$

setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:

$$RO + R_2O_3 + 4\ SiO_2$$
$$= RO, SiO_2 + R_2O_3, 3\ SiO_2,$$

welche man dann auch schreiben kann:

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ Mg \\ Na \\ K \end{matrix}\right\} O, SiO_2 + \left.\begin{matrix} Al_2 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} O_3,\ 3\ SiO_2.$$

Man sieht hieraus, dass dieses Mineral Leucit ($KO, SiO_2 + Al_2O_3, 3SiO_2$) ist, in welchem sich das Kali zum grössten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten findet.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultates zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Aequivalents.

§. 204.

Es ist bekannt, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

Z. B. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wasserdampf. — Gäben sie 1 Vol. Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und des doppelten specifischen Gewichtes des Wasserstoffes, das wäre

$$\begin{array}{r} 2 \times 0{,}0693 = 0{,}1386 \\ + \; 1{,}1083 \\ \hline = 1{,}2469. \end{array}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volum nur $^1/_2$, folglich $\frac{1{,}2469}{2} = 0{,}62345$.

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgibt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat, vorausgesetzt, dass dasselbe richtig und bei einer Temperatur bestimmt ist, die mindestens 30 bis 40° C. über dem Siedepunkte der Substanz liegt, denn nur dann ist die Dampfdichte constant und als die wahre und eigentliche zu betrachten.

Z. B. Für Camphor ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel:

$$C_{10}H_8O.$$

Dumas fand das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,312. Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes	0,831
„ „ „ Wasserstoffgases	0,0693
„ „ „ Sauerstoffgases	1,108

$$\begin{array}{rclcl} 10 \text{ Aeq. C} &=& 10 \text{ Vol.} &=& 10 \times 0{,}831 &=& 8{,}310 \\ 8 \text{ Aeq. H} &=& 16 \text{ Vol.} &=& 16 \times 0{,}0693 &=& 1{,}109 \\ 1 \text{ Aeq. O} &=& 1 \text{ Vol.} &=& 1 \times 1{,}108 &=& 1{,}108 \\ \hline &&&&&& 10{,}527. \end{array}$$

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so gross als die direct gefundene $\left(\frac{10{,}527}{2} = 5{,}263\right)$, zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte allein mit Gewissheit nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wie viel Raumtheilen Camphordampf je 1 Aeq. Camphor entspricht. So nimmt z. B. v. Liebig an, es entspreche zwei Raumtheilen und setzt die Formel $C_{10}H_8O$, während Dumas annimmt, es entspreche vier Raumtheilen, und die Formel $C_{20}H_{16}O_2$ setzt.

Die Kenntniss der Dampfdichte gibt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtsdestoweniger zugleich anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliessen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den Hydraten der flüchtigen organischen Säuren, bei den Alkoholen etc. 1 Aeq. 4 Raumtheilen entspricht.

So fanden wir oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats $C_{14}H_6O_4$; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,26.

Zu dieser Zahl aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Aequivalent Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich:

14 Volumina C = 11,634
12 „ H = 0,831
4 „ O = 4,432

$$\frac{16,897}{4} = 4,224.$$

Hermann Kopp*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Aequivalent einer Substanz auf H = 1 und die Dampfdichte auf atmosphärische Luft = 1 bezieht, die Division des Aequivalents durch die Dampfdichte die Quotienten

28,88 14,44 7,22

gibt, je nachdem die Formel 4, 2 oder 1 Volum Dampf entspricht.

28,88 entspricht einer Condensation zu 4 Volum
14,44 „ „ „ „ 2 „
7,22 „ „ „ „ 1 „

Diese Zahlen nennt Kopp Normalquotienten. Ist die Dampfdichte nicht völlig genau, sondern approximativ (durch den Versuch bestimmt), so erhält man statt dieser Zahlen andere, die ihnen jedoch nahe liegen müssen.

Man kann daher auf die leichteste Art sogleich erkennen, ob eine Dampfdichtigkeitsbestimmung annähernd richtig ist oder nicht, sofern das Aequivalent des Körpers bekannt ist.

Als Dampfdichte des Aethylalkohols fand Gay-Lussac 1,6133, — Dalton 2,1**),

Welche Zahl ist die richtige? Das Aequivalent des Alkohols $C_4H_6O_2$ ist 46.

*) Compt. rend. 44. 1347; Chem. Centralbl. 1857. 595.
**) Gmelin's Handbuch der Chemie. 4. 550.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5.$$

Man sieht, die Gay-Lussac'sche Zahl ist die annähernd richtige, denn mit ihr wird ein dem Normalquotienten 28,88 ganz nahe liegender Quotient erhalten.

Ferner ist es in jedem Falle leicht, die theoretische Dampfdichte einer Substanz zu berechnen, wenn man ihr Aequivalent kennt und weiss, wie viel Volumina Dampf einem Aequivalent entsprechen.

Z. B. das Aequivalent des Benzoësäurehydrats ist 122. Dividirt man diese Zahl durch 28,88, so erhält man 4,224, d. h. dieselbe, welche wir auch oben als Dampfdichte des Benzoësäurehydrates gefunden haben.

Endlich kann man mit Hülfe der genannten Quotienten das Aequivalent eines Körpers approximativ berechnen, wenn man seine Dampfdichte annähernd (d. h. durch den Versuch) und wenn man ferner das Verdichtungsverhältniss kennt.

Z. B. die Dampfdichte des Essigäthers fand man = 3,112. Multiplicirt man diese Zahl mit 28,88, so erhält man als Aequivalent des Essigäthers 89,87, während das wirkliche Aequivalent 88 ist.

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 194 A. und B. gefundenen Resultaten übergehen.

Zu a. Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Camphordampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft	13,5° C.
Barometerstand	742 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,708 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers .	295 CC.
Zurückgebliebene Luft	0.

Um nun das specifische Gewicht finden zu können, müssen wir drei Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Diese Grösse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)
2. Wieviel wiegt der Camphordampf, den der Ballon fasst?
3. Welchem Volum entspricht der Camphordampf bei 0° und 760 Mm.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach, und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 CC.

Wieviel betragen nun 295 CC. Luft von 13,5⁰ und 742 Mm. Barometerstand, bei 0⁰ und 760 Mm.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 198 durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ CC.} \qquad \text{(von } 13{,}5^0 \text{ bei } 760 \text{ Mm.)}$$

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13{,}5 \times 0{,}00366)} = \frac{288}{1{,}04941} = 274 \text{ CC. (bei } 0^0 \text{ und } 760 \text{ Mm.)}$$

Da nun 1 CC. Luft von 0⁰ und 760 Mm. 0,00129366 Grm. wiegt, so wiegen 274, — 0,00129366 × 274, d. i. 0,35446 Grm.

2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfange des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

Gewicht der Luft im Ballon	= 0,35446 Grm.
Gewichtszunahme des Ballons	= 0,70800 „
Gewicht des Dampfes demnach	= 1,06246 „

3. Welchem Volum bei 0⁰ und 760 Mm. entsprechen nun die 1,06246 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 CC. bei 244⁰ C. und 742 Mm. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 198 machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244⁰ des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von **Magnus** 239⁰ wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle 6.).

b) Nach **Dulong** und **Petit** dehnt sich das Glas, wenn man von 0⁰ ausgeht, für jeden Centesimalgrad um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens aus. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblicke des Zuschmelzens $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297$ CC.

Machen wir jetzt die Temperatur- und Barometerstandsreductionen, so erhalten wir durch den Ansatz:

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0{,}00366)} = x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 CC. Camphordampf von 0° und 760 Mm. 1,06246 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 CC.) 6,87231 Grm., denn:

$$154{,}6 : 1{,}06246 = 1000 : 6{,}87231.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 760 Mm. = 1,29366 Grm., folglich ist das specif. Gewicht des Camphordampfes = 5,312, denn

$$1{,}29366 : 6{,}87231 = 1 : 5{,}312.$$

Zu b. Hier mag eine gedachte Bestimmung der Dichte des Aetherdampfes als Beispiel der Berechnung dienen.

Fig. 150.



Glaskugel + Aether	= 0,3445	Grm.
" leer	= 0,2040	"
Gewicht des Aethers	= 0,1405	Grm.

Temperatur der Glycerinlösung im äusseren Cylinder 100° C.

Specifisches Gewicht dieser Lösung bei 100° C. = 1.

Barometerstand = 752 Mm.

Entfernung zwischen dem Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder und dem Niveau des Quecksilbers im inneren Cylinder = 50 Mm.

Höhe der Quecksilbersäule im äusseren Cylinder = 60 Mm.

Entfernung vom Boden des äusseren Cylinders bis zu seinem Rande f = 400 Mm.

Gemessenes Dampfvolum, nach Ablesung der Scale aus der zur Röhre gehörigen Tabelle ersehen, = 60 CC.

Die Höhe der Glycerinlösung von 100° und dem specif. Gewichte 1

ist somit gleich 400 — 60 = 340 Mm., entsprechend einer Quecksilbersäule von 25 Mm. Der Aetherdampf steht somit unter einem Drucke von 752 + 25 — 50 = 727 Mm. 60 CC. Aetherdampf bei 100° und 727 Mm. Druck wiegen somit 0,1405. Wir haben jetzt nur zu berechnen, wieviel 60 CC. Luft unter gleichen Umständen wiegen, um das specif. Gewicht des Aetherdampfes zu finden.

1000 CC. Luft von 0° und 760 Mm. wiegen 1,29356 Grm. Denkt man sich die 1000 CC. von 0° auf 100° erhitzt, so nehmen sie (vergl. §. 198. α.) 1366,5 CC. bei 760 Mm. ein, und (vgl. §. 198. β.) bei 727 Mm. 1428,5 CC. Wiegen aber diese 1,29366, so wiegen 60 CC. Luft unter gleichen Umständen 0,05433 Grm.

$$\frac{0,1405}{0,05433} = 2,586,$$ d. h. gleich der Dichte des Aetherdampfes.

ZWEITE ABTHEILUNG.

SPECIELLER THEIL.

I. Analyse natürlicher Gewässer.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser*).

§. 205.

Die Stoffe, deren quantitative Bestimmung bei Untersuchung von süssen Gewässern gewöhnlich vorgenommen zu werden pflegt, sind folgende:

a. Basen: Natron, Kalk, Magnesia.

b. Säuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Chlor.

c. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Ich fasse daher hier auch nur deren Bestimmung ins Auge. Soll sich die Untersuchung auf sonstige Bestandtheile erstrecken, so verfährt man in Betreff dieser nach den in §. 206 bis 213 angegebenen Methoden.

I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Bestimmung des Chlors. Dieselbe kann a. gewichtsanalytisch, b. maassanalytisch ausgeführt werden.

a. *Gewichtsanalytisch.* Man verwendet 500 bis 1000 Grm. oder CC.**). — Das Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man filtrirt erst, nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat (§. 141. I. a.). Sollte die Menge des Chlors so ge-

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Auflage §. 208.

**) Da das specifische Gewicht der süssen Gewässer von dem des reinen Wassers nur sehr wenig differirt, so können alle Portionen des Wassers getrost gemessen werden. Es erleichtert die Rechnung, wenn man eine runde Anzahl von Cubik-Centimetern nimmt.

ring sein, dass durch Silberlösung nur eine schwache Trübung entsteht, so verdampft man eine grössere Portion des Wassers auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

b. *Maassanalytisch.* Man verdampft 1000 Grm. oder CC. bis auf einen kleinen Rest und bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit, ohne sie abzufiltriren, das Chlor nach §. 141. I. b. α. mit Silberlösung unter Zusatz chromsauren Kalis.

2. Bestimmung der Schwefelsäure. Man verwendet 1000 Grm. oder CC. — Das Wasser wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Man filtrirt nach völligem Absitzen (§. 132. I. 1). Bei sehr geringem Gehalt an Schwefelsäure verdampft man das angesäuerte Wasser auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., bevor man Chlorbaryum zusetzt.

3. Bestimmung der Salpetersäure. Gibt der Abdampfungsrückstand eines Wassers bei Prüfung auf Salpetersäure eine so starke Reaction, dass man auf eine bestimmbare Menge dieser Säure schliessen kann, so verdampft man 1000 oder 2000 CC. des Wassers in einer Porzellanschale, spült den Rückstand in einen nicht zu grossen Kolben (auf in der Schale haften bleibenden kohlensauren Kalk etc. braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, da alle salpetersauren Salze löslich sind), verdampft die Flüssigkeit nöthigenfalls im Kolben noch weiter und bestimmt in dem kleinen Flüssigkeitsrest die Salpetersäure nach §. 149. d. β. (S. 426) oder nach §. 149. e. Erstere Methode ist weniger anwendbar, wenn der Abdampfungsrückstand organische Materien enthält, — letztere setzt voraus, dass man das zu prüfende eingedampfte Wasser erst mit Kalilauge erhitzt bis keine alkalischen Dämpfe mehr entweichen, bevor man die den nascirenden Wasserstoff erzeugenden Metalle zufügt und das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak auffängt.

4. Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia. Man dampft — am besten in einer Platinschale — 1000 Grm. oder CC. nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab und verfährt damit nach §. 140. II. a. — Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a. (32).

5. Bestimmung des Gesammtrückstandes und des Natrons.

a. Man verdampft vorsichtig 1000 Grm. oder CC. Wasser in einer gewogenen Platinschale zur Trockne. Es geschieht dies anfangs direct über der Lampe, zuletzt im Wasserbade. Den Rückstand erhitzt man im Luftbad bei etwa 180° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so die Gesammtmenge der Salze.

b. Man fügt zu dem Rückstande etwas Wasser, dann vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in mässigem Ueberschuss. (Die Schale ist hierbei zu bedecken, damit durch Spritzen kein Verlust entsteht.) Man stellt jetzt die Schale aufs Wasserbad. Nach 10 Minuten spritzt man die zum Bedecken verwendete Glasschale ab, verdampft den Inhalt zur Trockne, verjagt die freie Schwefelsäure, glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon (§. 97, 1.) und wägt ihn. Er besteht aus schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und aus etwas abgeschiedener Kieselsäure. Er darf ein feuchtes Lackmuspapier nicht röthen. — Zieht man von seinem Gewichte die bekannte Menge Kieselsäure, sowie die dem Kalk und der Magnesia entsprechenden Gewichte ihrer schwefelsauren Salze ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande vorhandenen schwefelsauren Natrons.

6. Directe Bestimmung des Natrons. Wünscht man das Natron direct zu bestimmen, so führt folgende Methode verhältnissmässig rasch zum Ziel.

Man verdampft 1250 Grm. oder CC. Wasser in einer Schale auf etwa $^1/_6$, setzt 2 bis 3 CC. reine dünne Kalkmilch zu, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch wird, erhitzt noch einige Zeit und spült dann den Inhalt der Schale in einen $^1/_4$-Liter-Kolben. (Es ist dabei nicht nöthig, alle Theilchen des Niederschlages in den Kolben zu bringen, wenn nur alle Flüssigkeit hineinkommt und die etwa hängen gebliebenen Theilchen gut abgewaschen worden sind.) Man lässt erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, misst 200 CC. des Filtrates, entsprechend 1000 Grm. ursprünglichen Wassers, ab, bringt in einen $^1/_4$-Liter-Kolben, versetzt mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon, dann mit Wasser bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, misst 200 CC. des Filtrats, entsprechend 800 Grm. ursprünglichen Wassers, ab, setzt etwas Salmiak zu (um das noch vorhandene schwefelsaure Natron, beim Glühen in Chlornatrium überzuführen), verdampft, glüht und wägt das zurückbleibende Chlornatrium nach §. 98. 3*).

7. Aus den in 1. bis 6. ermittelten Zahlen ergibt sich, nachdem man sie auf 1000 Thle. Wasser berechnet hat, die Menge der gebundenen Kohlensäure auf folgende Art.

Man addirt die Mengen Schwefelsäure, welche den gefundenen Basen entsprechen, und zieht von der Summe erstens die direct gefundene, zweitens eine der gefundenen Salpetersäure und drittens eine dem gefun-

*) Der Fehler, der bei diesem alles Auswaschen umgehenden Verfahren daraus entspringt, dass die Räume, welche die Niederschläge einnehmen, unberücksichtigt bleiben, ist so gering, dass er hierbei getrost vernachlässigt werden kann. Er steigert das Resultat höchstens um $^1/_{500}$.

denen Chlor äquivalente Menge (für 1 Aeq. Cl. 1 Aeq. SO_3) ab; der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach-kohlensauren Salzen verbundenen Kohlensäure. Somit entsprechen 40 der so übrig bleibenden Schwefelsäure 22 Kohlensäure. — Will man zur Controle eine directe Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vornehmen, so verdampft man 1000 Grm. oder CC. in einem Kolben bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Lackmustinctur, dann titrirte Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, und verfährt so, wie es Seite 358 bb. angegeben ist.

8. Controle. Addirt man die Menge des Natrons, Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure und des Chlors, und zieht von der Summe eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ab (da dasselbe mit Metall, nicht mit Oxyd verbunden ist), so erhält man eine Zahl, welche nahezu gleich sein muss der in 5. a. gefundenen Gesammtmenge der Salze. — Vollkommene Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da beim Eindampfen des Wassers etwa vorhandenes Chlormagnesium partiell zerlegt und basisch wird, da die Kieselsäure etwas Kohlensäure austreibt, da kohlensaure Magnesia sich schwer entwässern lässt, ohne Kohlensäure zu verlieren, und da sie im Abdampfungsrückstande als basisches Salz enthalten ist, während in der Berechnung die dem neutralen Salze entsprechende Menge Kohlensäure aufgeführt wurde.

9. Bestimmung der freien Kohlensäure. Dieselbe wird bei Brunnenwassern bequem nach dem §. 139. γ. (S. 360. 361) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Man erfährt hierdurch die Kohlensäure, welche in dem Wasser mehr enthalten ist, als den einfach-kohlensauren Salzen entspricht, also die freie und die mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene.

10. Bestimmung der organischen Materien. Manche Brunnenwasser enthalten so viel organische Materie, dass sie gelb gefärbt erscheinen, andere enthalten sehr kleine Quantitäten, viele sind so gut wie frei davon. Die völlig genaue Bestimmung der Menge der organischen Materien ist eine keineswegs leichte Aufgabe, und die Methode welche man häufig angewandt sieht: Glühen des bei 180° getrockneten Wasserrückstandes, Behandeln desselben mit kohlensaurem Ammon, nochmaliges gelindes Glühen und Berechnen der organischen Materien aus dem Gewichtsverluste, führt nur zu einem annähernden Resultate, da man über den Zustand, in welchem sich die kohlensaure Magnesia in dem bei 180° getrockneten und in dem geglühten Rückstande befindet, nie völlige Sicherheit hat, — die Kieselsäure Kohlensäure austreibt, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht wieder aufgenommen wird u. s. w. Da es nun aber in Betreff der Verwendung der Gewässer meist von Wichtigkeit ist, den Gehalt derselben an organischen Substanzen kennen zu

lernen, so hat man in neuerer Zeit zum übermangansauren Kali seine Zuflucht genommen und aus der Menge desselben, welche durch eine bestimmte Quantität Wasser reducirt wird, die organischen Materien wenigstens vergleichungsweise zu bestimmen gesucht. Forchhammer*) erhitzt eine bestimmte Menge des zu prüfenden Wassers zum Sieden, fügt aus einer Bürette von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis schwache bleibende Röthung eintritt, lässt erkalten, fügt zu einer gleichen Menge reinen destillirten Wassers von derselben Chamäleonlösung bis zu gleicher Röthung und findet aus der Differenz die Menge des übermangansauren Kalis, welche durch die im Wasser enthaltenen Substanzen reducirt worden ist. — Em. Monnier**) wendet eine Auflösung von 1 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter destillirtem Wasser an, welches durch Rectification über etwas übermangansaurem Kali gereinigt worden ist. Er erwärmt 500 CC. des zu prüfenden Wassers auf 70° C., fügt 1 CC. reine Schwefelsäure und dann die titrirte Lösung des übermangansauren Kalis zu bis zu beginnender Färbung. Zieht man von der verbrauchten Menge die ab, welche erforderlich ist, 500 CC. auf gleiche Art angesäuerten und erhitzten gereinigten destillirten Wassers zu färben, so erhält man die Quantität, welche durch die im geprüften Wasser vorhandenen Substanzen reducirt worden ist.

Vergleichende Versuche der Art sind oft von Werth; einen Zahlenausdruck für die Menge vorhandener organischer Substanzen aber gestatten sie nicht, da ausser den organischen Substanzen auch andere in den natürlich vorkommenden Gewässern enthaltene Körper, namentlich salpetrigsaure Salze, Schwefelwasserstoff und Eisenoxydulsalze, übermangansaures Kali reduciren, und da ferner die organischen Materien je nach ihrer Natur verschiedene Mengen des genannten Salzes zersetzen.

II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

Man füllt dasselbe in eine grosse Flasche von bekanntem Inhalt, verschliesst sie mit einem Glasstopfen, lässt das Wasser durch Stehen im Kalten sich klären, nimmt das klare durch einen Heber so weit als möglich ab, filtrirt den Rückstand und wägt den Inhalt des Filters nach dem Trocknen oder Glühen. Mit dem klaren Wasser verfährt man nach I.

In Betreff der Berechnung der Analyse verweise ich auf §. 213 und bemerke nur, dass man gewöhnlich (denn es kann dabei eine gewisse Willkür stattfinden) nachstehenden Grundsätzen folgt:

*) Institut 1849. 383; Jahresber. von v. Liebig u. Kopp 1849. 603.

**) Compt. rend. L. 1084; Dingler's polyt. Journ. 157. 132.

Chlor bindet man zunächst an Natrium, bleibt ein Rest an Calcium. — Bliebe dagegen Natron übrig, so wird dies an Schwefelsäure gebunden. — Die Schwefelsäure, beziehungsweise den Rest derselben, bindet man an Kalk. Die Salpetersäure wird in der Regel mit Kalk zu verbinden sein. Die Kieselsäure führt man unverbunden auf, den Rest des Kalks und der Magnesia als kohlensaure Salze und zwar bald als einfach-, bald als zweifach-kohlensaure Salze.

Dass zuweilen die Ergebnisse der qualitativen Analyse ein anderes Zusammenberechnen bedingen können, muss stets beachtet werden. Reagirt z. B. das abgedampfte Wasser stark alkalisch, so ist kohlensaures Natron vorhanden, gewöhnlich neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, zuweilen auch neben salpetersaurem Natron. Kalk und Magnesia sind alsdann gänzlich an Kohlensäure zu binden.

Bei der Darstellung der Resultate bezieht man die Mengen öfters statt auf 1000 Thle. auf 10000 Thle. Wasser, häufig gibt man die Quantitäten der Bestandtheile auch noch nach älterer Art in Granen im Pfund Wasser an (1 Pfund = 7680 Gran).

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, mit Hülfe einer titrirten Seifenlösung die Härte des Wassers (den relativen Gehalt an Kalk und Magnesia) zu bestimmen. Eine genaue und ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungsmethode, welche zuerst von Clark angewandt wurde, ist von Fehling und Faiszt gegeben worden*); nur unter Berücksichtigung der daselbst gegebenen Regeln werden übereinstimmende Resultate erhalten.

B. Analyse der Mineralwasser.**)

§. 206.

Wie wir in der qualitativen Analyse bereits gesehen haben, erweitert sich der Kreis der Stoffe, auf deren Bestimmung bei der Analyse der Mineralwasser Rücksicht zu nehmen ist, im Vergleich zu den in süssen Gewässern zu bestimmenden, schon beträchtlich, so zwar, dass es im Ganzen namentlich folgende Stoffe sind, auf welche man seine Aufmerksamkeit zu richten hat.

a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Ammon, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, (Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Antimonoxyd).

*) Gewerbeblatt aus Würtemberg 1852. 193; auch pharmaceut. Centralblatt 1852. 513.

**) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualit. Analyse, elfte Aufl. §. 211.

b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, unterschweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure, Ameisensäure, Propionsäure etc. (arsenige und Arsensäure, Titansäure).

c. Unverbundene Elemente und indifferente Gase: Sauerstoff, Stickstoff, leichter Kohlenwasserstoff.

d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisenoxydul, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und zuweilen Schwefelwasserstoff. Die übrigen finden sich fast immer nur in geringer, oft in höchst geringer Menge. Die in der obigen Uebersicht eingeklammerten Stoffe sind gewöhnlich nur in dem Abdampfungsrückstande grosser Wassermassen oder in den schlammigen Ocher- oder festen Sinter-Absätzen der Quellen nachweisbar*), welche sich bei den meisten Mineralquellen da bilden, wo die Luft auf das abfliessende oder in Reservoirs aufbewahrte Wasser wirkt.

Ich theile den folgenden Abschnitt ein: 1. in die Ausführung der Analyse und 2. in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

A. Arbeiten an der Quelle.

I. Apparat und Erfordernisse.

§. 207.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1. Einen gewöhnlichen Stechheber von etwa 200 bis 250 CC. Inhalt.
2. Vier Kochflaschen von ungefähr 300 CC. Inhalt. Jede enthält etwa 3 Grm. von Kohlensäure gänzlich freies Kalkhydrat (S. 359) und, sofern das Mineralwasser kohlensaures Natron enthält, etwa $1\frac{1}{2}$ Grm.

*) Dass man, sofern in solchen Bleioxyd, Kupferoxyd etc. gefunden wird, mit grösster Sorgfalt prüfen muss, ob diese Oxyde auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallene Röhren, Hähnen etc. herrühren, habe ich bereits bei der qualitativen Analyse erwähnt.

trockenes Chlorcalcium. Jede Kochflasche ist sammt Kalkhydrat etc. und zugehörigem Kautschukstopfen gewogen und das Gewicht auf einer angeklebten Etiquette bezeichnet.

3. Ein richtiges Thermometer mit recht deutlicher Scala.
4. Etwa 8 weisse Flaschen von 2 bis 3 Liter Inhalt mit gut schliessenden Stopfen, am besten fein eingeriebenen Glas- oder wohl gereinigten Kautschukstopfen.
5. Vier weisse, etwa 7 Liter fassende Glasflaschen mit Glas- oder Kautschukstopfen.
6. Einen ganz reinen, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgespülten, leeren Schwefelsäureballon in Korb mit Kautschukstopfen.
7. Einen Liter- und einen $^1/_2$-Liter-Kolben.
8. Zwei grosse und einen mittelgrossen Trichter.
9. Schwedisches Filtrirpapier.
10. Kolben, Bechergläser, Lampe, Glasstäbe, Glasröhren, Kautschukschläuche, Feilen, Scheere, Messer, Kautschuk- und Korkstopfen, Bindfaden etc.
11. Reagentien und zwar vornehmlich folgende: Ammon, Salzsäure, Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Gerb- und Gallussäure (oder Galläpfelinfusion), Lackmustinktur (frisch bereitete), Reagenspapiere.

Zu diesen Erfordernissen kommen unter gewissen Umständen noch folgende:

a. *Wenn das Wasser Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthält.*

12. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt. — Dieselbe muss sehr verdünnt sein, am besten so, dass 1 CC. etwa 0,001 Grm. Jod enthält. Eine solche erhält man, wenn man zu 1 Vol. der Bunsen'schen Jodlösung (§. 146. 1. oder 3.) 4 Vol. Wasser mischt.
13. Stärkemehl.
14. Eine Quetschhahnbürette und einige Pipetten.
15. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder von arsenigsaurem Natron und eventuell die auf Seite 674 u. 675 genannten Reagentien sammt Apparat.

b. *Wenn das Wasser viel Eisenoxydul enthält, und dieses an der Quelle direct (volumetrisch) bestimmt werden soll.*

16. Eine Lösung von übermangansaurem Kali. Dieselbe verdünnt man zur Prüfung stark eisenhaltiger Wasser so, dass 100 CC. etwa 0,100 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überführen. Zur Prüfung schwacher Eisenwasser muss dieselbe noch verdünnter sein. — Wenn dieselbe an Ort und Stelle titrirt werden soll, so braucht man ferner abgewogene Stückchen Claviertraht oder eine titrirte Auflösung von Oxalsäure (S. 233), ferner Bürette und Pipette.

c. *Wenn im Wasser die sämmtlichen aufgelösten Gase bestimmt werden sollen.*

Man bedient sich alsdann, je nachdem die Wasser arm oder reich an Kohlensäure sind, der in §. 208. 10. a. oder b. beschriebenen Methoden und bedarf somit

17. der daselbst beschriebenen Apparate.

d. *Wenn die Gase bestimmt werden sollen, die sich frei aus der Quelle entwickeln.*

Es werden alsdann

18. Die Apparate erfordert, welche §. 208. 11. beschrieben sind.

e. *Hat die Quelle einen tiefen Brunnenschacht, und soll das Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes untersucht werden*, so ist

19. der auf S. 671 abgebildete und beschriebene Apparat nöthig.

f. *Soll das specifische Gewicht sehr gasreicher Quellen bestimmt werden*, so bedarf man

20. einer Flasche oder besser mehrerer Flaschen, wie solche auf S. 683 abgebildet und beschrieben sind.

II. Specielle Ausführung.

§. 208.

1. Man prüft das Wasser in Betreff seines äusseren Ansehens (Farbe, Klarheit etc.). Hierbei ist zu beachten, dass ein Wasser oft auf den ersten Anblick klar erscheint, während es bei genauer Besichtigung in einer grossen weissen Flasche einzelne oder viele, farblose oder gefärbte Flöckchen oder dergl. wahrnehmen lässt. — Ist letzteres der Fall, so lässt man eine Flasche einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen, giesst dann das klare Wasser ab und betrachtet etwaige auf dem Boden abgelagerte Substanzen unter dem Mikroskop. Man wird dabei öfters Infusorien, Pflanzen niedrigster Art etc. entdecken*).

2. Man beobachtet, ob sich aus der Quelle Gase entwickeln, ob das Wasser in einem Glase Gasperlen ansetzt und beim Schütteln in halbgefüllter Flasche Gas entbindet.

3. Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man ein Trinkglas, besser noch eine Wasserflasche, halb mit Wasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrnehmbar ist.

*) Vergl. Schulz in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. Heft VIII. S. 49.

4. Man prüft die Reaction des Wassers mit den verschiedenen Reagenspapieren (besser noch mit blauer und ganz schwach gerötheter Lackmustinktur) und beobachtet, ob sich die Farbe, welche das Papier angenommen hat, beim Trocknen an der Luft ändert.

5. Man prüft die Temperatur des Wassers. Lässt sich dieselbe so bestimmen, dass man das Thermometer in die Quelle senken und seinen Stand genau beobachten kann, während es im Wasser bleibt, so ist diese Bestimmungsmethode die einfachste und beste; anderenfalls senkt man eine grosse Flasche mit darin befindlichem Thermometer in die Quelle, lässt jene, nachdem sie sich gefüllt hat, noch längere Zeit in der Quelle, zieht sie dann heraus und beobachtet den Stand des in der Flasche stehenden Thermometers. — Strömt das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grösseren Glastrichter fliessen, dessen Röhre man auf geeignete Art so verengt, dass ungefähr eben so viel Wasser abläuft als oben einströmt. Man befestigt alsdann das Thermometer in der Mitte der im Trichter befindlichen Wassermasse und beobachtet nach längerer Zeit seinen Stand.

Die Angabe der Quellentemperatur muss durch folgende Notizen vervollständigt werden:

a. Datum,

b. Temperatur der Luft,

c. Bemerkung, ob die Temperatur der Quelle in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

6. Man füllt die in §. 207. 4 und 5. genannten Flaschen und den Schwefelsäureballon mit Wasser. Hierbei ist die grösste Vorsicht nöthig, dass sich dasselbe nicht trübt, was gar leicht geschehen kann, wenn man am Boden oder den Wänden des Quellenbassins anstreift. Lässt sich das Wasser nicht ganz klar einfüllen, so muss es in vier der acht kleineren und in die grösseren Flaschen filtrirt werden. Man wendet grosse Trichter an mit faltigen Filtern von schwedischem Papier, so dass das Filtriren sehr rasch von Statten geht. Nicht selten lässt sich das Filtriren dadurch umgehen, dass man die 6 bis 7 Liter fassenden Flaschen mit dem Wasser füllt, dieselben 1 bis 2 Stunden im Schatten ruhig stehen lässt und dann, nachdem sich die Flocken am Boden der Flasche vollkommen abgesetzt haben, das klare Wasser mittels eines Hebers in andere Flaschen abfüllt. — Die Flaschen werden gut verschlossen und wohl bezeichnet. —

Da auf dem Wasserspiegel der Quellen zuweilen Unreinigkeiten schwimmen, so ist es immer räthlich, die Flaschen ganz und hinlänglich tief unterzutauchen. Gilt es jede Bewegung des Wassers der Quelle zu vermeiden, so versieht man die Flasche oder den Kolben mit der in Fig. 151 dargestellten Vorrichtung. Sobald man den Daumen lüftet, füllt sich das Gefäss durch die frei gewordene Oeffnung mit Wasser, während die Luft durch das über dem Wasserspiegel mündende Rohr entweicht.

Ist der Wasserspiegel tief, so dass die Länge des Armes zum Eintauchen der Flaschen nicht hinreicht, so bindet man die zu füllenden

Flaschen fest an eine Stange, oder man senkt sie, durch ein Gewicht beschwert, wermittelst einer Schnur unter den Wasserspiegel. Um den Flaschen bei letzterem Verfahren die aufrechte Stellung zu sichern, kann man sich eines Netzes bedienen, in dessen Mitte ein etwas grösseres

Fig. 152.

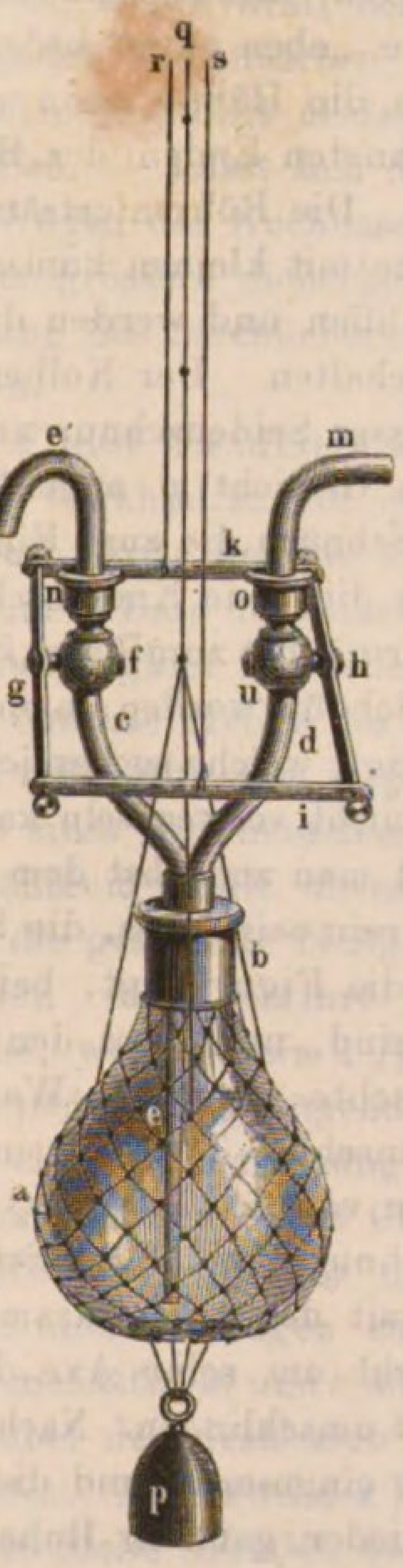


Fig. 151.



Loch ist. Man steckt durch dasselbe den Hals der Flasche, bindet das Netz unter dem Boden derselben zusammen, hängt unten ein hinlänglich schweres Gewicht an und befestigt am Halse der Flasche eine starke Schnur.

Ist die Mineralquelle so gefasst, dass ein tiefer Brunnenschacht vorhanden, und will man Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes entnehmen, so bedient man sich zweckmässig des in Fig. 152 dargestellten Apparates.

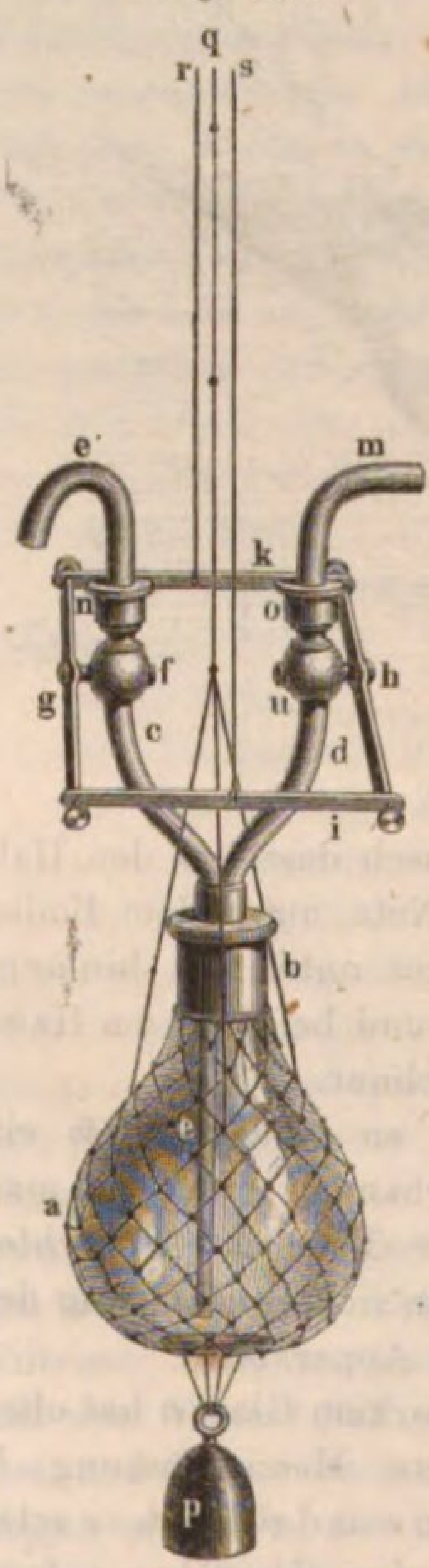
Der Glaskolben von starkem Glase *a* hat oben eine luftdicht aufgekittete Messingfassung *b*, welche zwei Messingröhren *c* und *d* trägt. *c* setzt sich nach unten, von der Messingfassung an, in eine Glasröhre *e* fort, welche fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Die Röhre *d* dagegen geht unten in einen halbmondförmigen Schlitz *v* in Fig. 153 über, welcher die Glasröhre umgibt und zwar am alleroberste Theile innerhalb der Messingfassung. Einen hervorstehenden Rand darf der Schlitz nicht haben. Die Messingröhren sind verschliessbar durch die Hähne *f* und *u*, deren drehbare, mit weiter Bohrung versehene Zapfen in Verbindung stehen mit den Hebeln *g* und *h* und mit Hülfe derselben leicht gedreht werden hönnen. Soll die Drehung bei-

Fig. 153.



der Hähne gleichzeitig stattfinden, wie dies in der Regel geschehen muss, so verbindet man die Hebel *g* und *h* mit den Bügeln *i* und *k*. Bei der Stellung, welche die Figur zeigt, sind beide Hähne geschlossen, während beide offen sind, wenn man den Bügel *i* in die Höhe zieht. Damit man diese Stellungen nicht verwechselt, kann man in die Hebel *g* und *h* an den Enden, welche den Bügel *i* berühren, die Buchstaben *oo* eingraviren lassen, welche „oben offen" bedeuten und somit anzeigen, dass die Hähne dann offen sind, wenn die so bezeichneten Enden der Hebel nach oben gerichtet sind. Die Röhrenfortsätze *e'* und *m* sind auf die Hähne mit kleinen konischen Zapfen luftdicht aufgeschliffen und werden durch die Schrauben *n* und *o* gehalten. Der Kolben ist mit einem Netze von weisser Seidenschnur umgeben, an dem unten das Gewicht *p* angehängt, oben aber mittelst dreier Schnüre die zum Einsenken und Messen der Tiefe dienende Knotenschnur *q* befestigt ist. Die Schnur *r* führt zum Bügel *k*, die Schnur *s* zum Bügel *i*. Die Schnüre werden am oberen Ende an Holzrollen befestigt, welche so bezeichnet sind, dass man dieselben nicht verwechseln kann.

Fig. 154.



Beim Gebrauche gibt man zunächst dem Apparate, welcher leer und rein sein muss, die Stellung der Hähne, welche die Figur zeigt, bei der somit beide geschlossen sind, und lässt den Apparat in dem Quellenschachte unter den Wasserspiegel bis zu der gewünschten Tiefe einsinken. Während dieses Einsenken von der Person *Q* verrichtet wird, hält *R* die Schnur *r* und *S* die Schnur *s* zwar ganz lose, aber mit der Aufmerksamkeit, dass der Kolben sich nicht um seine Axe dreht und die Schnüre sich nicht umschlingen. Nachdem der Apparat längere Zeit eingesenkt und die dadurch bewegte Quelle wieder ganz in Ruhe gekommen ist, zieht *S* an der Schnur *s*, während *R* die Schnur *r* nachlässt. Sofort hebt sich der Bügel *i*, während *k* sich senkt; die Hähne sind somit offen und das Wasser dringt durch *e' e* ein, während die Luft durch den das Glasrohr oben umgebenden Schlitz und somit durch *m* entweicht. Die Luft steigt in grossen Blasen im Wasser auf, und das Aufhören dieser Erscheinung bezeichnet die Beendigung des Füllens. *R* zieht jetzt an *r*, während *S s* nachlässt. Die Hähne sind nun wieder geschlossen, und der Apparat wird an *q* herausgezogen, während *r* und *s* nur lose zu führen sind. Der Kolben erweist sich bei richtiger Construction ganz gefüllt und zeigt beim Umdrehen keine Luftblase oben. Zum Entleeren kehrt

man ihn um, bringt *m* über die betreffende Flasche und öffnet, indem man den Bügeln die entgegengesetzte Stellung gibt, die Hähne*).

7. Zum Behufe der Bestimmung der Gesammtkohlensäure**) füllt man, sofern die Fassung der Quelle dies zulässt, den Stechheber, nachdem man ihn mit Mineralwasser ausgespült, entleert ihn in eine der Kalkhydrat, beziehungsweise Kalkhydrat und Chlorcalcium, enthaltenden Kochflaschen (§. 207. 2), verstopft dieselbe, überbindet den Stopfen und füllt alsdann auf gleiche Art auch die anderen drei Kochflaschen. — Lässt sich der Stechheber leicht vollkommen anfüllen, so ist ein Wägen der Kochflaschen gerade nicht nothwendig, doch gibt dasselbe immer grössere Sicherheit und gestattet, weil man alsdann auf die völlige Füllung des Stechhebers keinen Werth zu legen nöthig hat, rascheres Arbeiten.

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so hält man die gewogene, Kalkhydrat etc. enthaltende Kochflasche ohne Weiteres unter den Ablauf, lässt dieselbe sich bis fast zum Halse füllen und verstopft sie sodann. Dass in diesem Falle die vorherige Wägung der Kochflasche Nothwendigkeit ist, bedarf kaum einer Erwähnung.

Soll die Menge der Kohlensäure in Wasser bestimmt werden, welches man mit Hülfe des in §. 208 genannten Apparates (Fig. 152) aus der Tiefe eines Brunnenschachtes geholt hat, welches daher mit Kohlensäure in höherem Grade übersättigt sein kann, so ist es am sichersten, wenn man die gesammte Menge des in dem Kolben *a* enthaltenen Wassers verwendet. Man verfährt in dem Falle in folgender Weise. In eine Kochflasche, welche etwa $1\frac{1}{2}$ Mal so viel fasst als der Kolben *a*, bringt man eine mehr als genügende Menge kohlensäurefreies Kalkhydrat und eventuell eine zur Zersetzung vorhandenen kohlensauren Natrons mehr als genügende Menge festes Chlorcalcium. Man schraubt nun, nachdem man den Kolben *a* mit aus der Tiefe geholtem Wasser gefüllt hat, um jeden Hebel allein bewegen zu können, die Bügel *i* und *k* ab, dann auch die Röhrenansätze *m* und *e* und entfernt die kleinen Flüssigkeitsmengen, welche sich über den drehbaren Zapfen der Hähne, sowie in den Röhrenfortsätzen befinden. Nun wird der Kolben umgedreht, so dass der Hahn *u* sich an der tiefsten Stelle befindet, und der Bauch des Kolbens schräg nach oben gerichtet ist; dann führt man *u* in die Mündung der Kochflasche ein, öffnet zuerst den Hahn *u*, dann vorsichtig auch den Hahn *f*. Es entleert sich auf diese Art der Kolben durch *u*, während durch *f* Luft eindringt. Sobald etwa $\frac{1}{4}$ des Inhaltes ausgelaufen, schliesst man die Hähne, verstopft die

*) Der von mir benutzte, von Herrn Mechanikus Kilian in Wiesbaden ausgeführte Apparat hat folgende Dimensionen: Inhalt des Kolbens 600 CC., Lumen der Messingröhren 7 Mm., Bohrung der Hähne 5 Mm., Länge der Hebel 90 Mm., Länge der Bügel 105 Mm., Schwere des anzuhängenden Gewichtes 5 Pfund.

**) In Betreff anderer Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure vergl. §. 139. b. Die im Text beschriebene zeichnet sich durch Einfachheit aus und übertrifft alle anderen Methoden an Genauigkeit (Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 56).

Kochflasche mit ihrem Kautschukpfropf und bewegt sie gelinde, um das Kalkhydrat aufzuschütteln und die Absorption der etwa aus dem Wasser beim Entleeren entbundenen und in die Kochflasche gelangten Kohlensäure zu bewirken. In gleicher Weise entleert man die folgenden Viertheile des Wassers. Ist dies geschehen, so bringt man, um auch das in dem Kolben *a* zurückgebliebene kohlensaure Gas nicht zu verlieren, etwa 50 CC. Kalkwasser oder ganz dünne Kalkmilch in den Kolben, schüttelt längere Zeit und entleert diese, wie das zum Nachspülen verwendete Wasser ebenfalls in die Kochflasche. Dieselbe wird nun verstopft und zugebunden.

Den Inhalt des Kolbens *a*, also die Menge des bei diesem Versuche verwandten Wassers, kann man durch Ausmessen bestimmen; am einfachsten aber und aller Correctionen überhebend ist es, wenn man den nach Angabe mit dem Mineralwasser wiederum gefüllten Kolben in eine tarirte Flasche entleert und die Gewichtszunahme derselben bestimmt.

8. Enthält die Quelle Schwefelwasserstoff, so bestimmt man denselben mit Hülfe der titrirten Jodlösung (§. 207. 12.) genau nach der in §. 148. I. a. beschriebenen Weise. — Enthält das Wasser der Quelle kohlensaures Alkali und ziemlich viel freie Kohlensäure, so braucht man das Verfahren in keiner Weise zu ändern, — ein Zusatz von Essigsäure oder von Chlorbaryum ist alsdann nicht erforderlich, da doppelt-kohlensaures Natron auf Jodlösung ohne Wirkung ist. — Wünscht man eine gewichtsanalytische Controle der maassanalytischen Bestimmung, so wähle man die Methode §. 148. I. c.

Da es bei alkalischen Mineralwassern zur Entscheidung der Frage, ein wie grosser Theil der gefundenen Schwefelverbindung als Schwefelwasserstoff, als Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall oder als Schwefelmetall zu berechnen sei, von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das Wasser bei andauerndem Durchstreichen eines indifferenten Gases seine Schwefelverbindung ganz oder theilweise verliert, so leite man einen Strom von Wasserstoffgas, welcher erst durch Quecksilberchloridlösung, dann durch Kalilauge gestrichen ist, durch eine abgemessene Menge des Mineralwassers, welche sich in einem mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befindet. In die eine Oeffnung ist die bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre gepasst, durch welche das Gas eintritt, die andere Oeffnung trägt eine dicht unter dem Stopfen endigende, rechtwinkelig gebogene Röhre. Sobald das austretende Gas keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr enthält und somit eine kleine Menge ganz schwach blauer Jodamylumlösung nicht mehr entfärbt (was erst nach Stunden einzutreten pflegt), unterbricht man das Einleiten und bestimmt in dem so behandelten Mineralwasser wiederum den Schwefelgehalt mittelst Jodlösung oder als Arsensulfür. Das Durchleiten des Wasserstoffgases durch das Mineralwasser ist an einem kühlen und schattigen Orte vorzunehmen.

Die Schwefelverbindung, welche unter solchen Umständen im Wasser gelöst bleibt, ist bei den Mineralwassern, welche auch freien Schwe-

felwasserstoff enthalten, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. So geeignet auch dieses, auch von W. B. und E. Rogers*) empfohlene Verfahren ist, um in solchen Wassern, welche nur oder fast nur freien Schwefelwasserstoff und kein unterschwefligsaures Salz enthalten, die gestellte Frage zu entscheiden**), so verliert es doch seine Brauchbarkeit bei den Schwefelwassern, welche vorzugsweise lösliche Schwefelmetalle oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle und neben diesen — wie dies öfters der Fall sein wird — unterschwefligsaure Salze enthalten.

Man bestimmt in solchen den an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefel zunächst zusammen und dann wohl am besten mit Hülfe einer Cadmiumlösung, weil diese so empfindlich wie jede andere Metallsalzlösung ist (Anal. Belege Nro. 104) und nicht von unterschwefligsaurem Natron afficirt wird. Der Niederschlag von Schwefelcadmium kann jedoch, da er leicht Chlorcadmium enthält, nicht direct gewogen werden (Anal. Belege Nro. 105), sondern man muss den Schwefel darin nach §. 148. II. 2. bestimmen. Man treibt nun aus einer neuen Wassermenge zunächst den freien, dann den an Schwefelmetall zu Sulfhydrat gebundenen Schwefelwasserstoff aus, bestimmt beide, indem man die austretenden Gase durch ammoniakalische Silberlösung streichen lässt, und findet schliesslich (wenn kein Bisulfuret zugegen ist) aus der Differenz den an Metall zu Einfach-Schwefelmetall gebundenen Schwefel.

Man kann sich dabei des Verfahrens bedienen, welches Simmler***) bei der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analyse des Stachelberger Mineralwassers angewandt hat. Man treibt zunächst mit Hülfe von reinem Wasserstoffgas unter Mitanwendung einer Luftpumpe das freie Schwefelwasserstoffgas aus, giesst dann zu dem davon befreiten Wasser durch eine Trichterröhre eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und entfernt den hierdurch in Freiheit gesetzten (mit Schwefelmetall als Sulfosäure verbunden gewesenen) Schwefelwasserstoff.

Filtrirt man das Schwefelmangan ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, so entsteht — sofern unterschwefligsaures Salz zugegen war — ein Niederschlag, welcher Schwefelsilber und neben diesem in der Regel Chlorsilber enthält. Man filtrirt ihn ab, entfernt das Chlorsilber durch Ammon, löst das ausgewaschene Schwefelsilber in Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet daraus die unterschweflige Säure, vergl. §. 168 (239). — Die Bestimmung des Silbers im Schwefelsilber braucht man selbstverständlich nicht an der Quelle auszuführen.

In dem abfiltrirten Schwefelmangan hat man den mit Metall zu Monosulfuret gebundenen Schwefel, — enthält aber das Wasser ein Bi-

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 123.

**) Vergl. meine Analyse des Weilbacher Mineralwassers, Journ. f. prakt. Chem. 70. 8.

***) Journ. f. prakt. Chem. 71. 27.

sulfuret (in welchem Falle es in grösseren Mengen gelblich erscheint), so ist dem Mangansulfür derjenige Schwefel als freier Schwefel beigemengt, welcher mit Monosulfuret zu Bisulfuret verbunden war; beim Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure bleibt derselbe ungelöst zurück.

Ich begnüge mich damit, die Grundlage des Verfahrens genau mitgetheilt zu haben und füge hinzu, dass in der oben citirten Abhandlung der von Simmler zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs benutzte Apparat abgebildet und genau beschrieben ist.

9. Enthält das Wasser kohlensaures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge, zeigt es somit bei Zusatz von Gallus- und Gerbsäure eine ziemlich dunkelviolette Färbung, so versucht man das Eisenoxydul mit Hülfe der verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (§. 207. 16) volumetrisch zu bestimmen (vergl. Seite 234). Man misst zu dem Ende etwa 500 CC. Wasser ab. Der Versuch wird in einem weissen Glasgefässe gemacht, das auf einem Bogen weissen Papieres steht. Das Wasser ist zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Man stellt mehrere Versuche an, bis man hinlänglich constante Resultate erhält *). Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff oder enthält es organische Substanzen in irgend erheblicher Menge, so lässt sich diese Bestimmungsmethode nicht anwenden **), — bei an Chlormetallen reichen Wassern fallen die Resultate aus dem Seite 425 angegebenen Grunde zu hoch aus, wenn man nicht alle daselbst angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau einhält ***).

10. Sollen die sämmtlichen im Wasser aufgelösten Gase bestimmt werden, so füllt man

*) Dies rasche Verfahren ist namentlich insofern von hohem Werthe, als man mit Hülfe desselben in kurzer Zeit prüfen kann, um wie viel das Wasser der Quelle an Eisenoxydul abnimmt, bis es in die Reservoirs und aus diesen in die Bäder gelangt, oder um wie viel es beim Aufbewahren in Krügen nach kürzerer oder längerer Zeit verliert. — Die Eisenbestimmungen, welche ich so bei einer vorläufigen Untersuchung der Schwalbacher Quellen ausführte, stimmten fast genau überein mit den Resultaten der Gewichtsanalyse. — Auch beim Fassen eisenhaltiger Quellen leistet das genannte Verfahren die wesentlichsten Dienste, indem man mit Hülfe desselben jedes besondere Quellchen gleich an Ort und Stelle mit hinlänglicher Genauigkeit prüfen kann.

**) Bei blosser Anwesenheit von Schwefelwasserstoff neben Eisenoxydul könnte man wohl folgende Modification anwenden, die ich jedoch noch nicht erprobt habe. Man bestimmt, eine wie grosse Menge Jodlösung einer bestimmten Menge übermangansaurer Kalilösung in ihrer Wirkung auf eine gleiche Menge ganz verdünnten reinen Schwefelwasserstoffwassers entspricht; dann prüft man 500 CC. des Mineralwassers mit Jodlösung und 500 CC. mit übermangansaurem Kali. Erstere Prüfung liefert den Schwefelwasserstoff, letztere dann den Eisengehalt, wenn man von der verwendeten Chamäleonlösung das Quantum abzieht, welches der verbrauchten Jodlösung in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff gleichkommt.

***) Der eigenthümliche Geruch, den man meist bei der Prüfung angesäuerter salinischer Wasser mit übermangansaurem Kali wahrnimmt, rührt öfters von Brom oder Chlorbrom her. Bei Untersuchung der Elisabethenquelle zu Homburg v. d. H. beobachtete ich den Bromgeruch aufs deutlichste.

a) wenn es sich um die Untersuchung eines **kohlensäurearmen** Wassers handelt, zunächst einen Kolben, wie ihn Fig. 155 zeigt, ganz mit demselben. Man senkt zu dem Ende den mit dem Mineralwasser gefüllten Kolben mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert in den Brunnenschacht und saugt mittelst der bis auf den Boden des Kolbens

Fig. 156.



Fig. 155.



hinabreichenden Röhre von Gutta-Percha *a* das Wasser aus dem Gefässe so lange auf, bis es vollständig durch anderes ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens den Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient der Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulkanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. — Der Kolben ist ventilartig mit einer vulkanisirten Kautschukplatte *c* überbunden, die vermöge ihrer Elasticität dem Rohre einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen desselben aber die Mündung vollständig verschliesst. Die im Brunnenschachte gefüllte Flasche wird nach Entfernung des Saugrohrs aus der Tiefe emporgezogen.

Ist dies geschehen, so verbindet man rasch mit der Flasche einen sogenannten Kautschukhahn*) *a*, Fig. 156, den man mit ausgekochtem Wasser anfüllt und verschliesst (R. **Bunsen****).

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so verbindet man diese mit einem Kautschukschlauch, leitet denselben bis auf den Boden des Kolbens, lässt längere Zeit hindurch Wasser einströmen und verschliesst endlich den Kolben mit dem Kautschukhahn wie zuvor angegeben.

Man verbindet alsdann das andere Ende des Hahns *a* mit dem Rohr *b*, bringt in letzteres etwas Wasser und setzt es mittelst des Kautschuk-

*) Ein solcher Kautschukhahn ist bereits Seite 599 beschrieben worden.

**) Gasometrische Methoden S. 117.

hahns *d* mit dem eingetheilten Rohr *c* in Verbindung. Letzteres muss mindestens $1^1/_2$ Mal so viel fassen, als das Volumen des in dem Wasser gelösten Gases kalt und bei gewöhnlichem Druck gemessen beträgt. — Wollte man daher das beschriebene Verfahren bei kohlensäurereichen Wassern anwenden, so müsste man bei einer angenommenen passenden Grösse der Röhre *c* so kleine Wassermengen nehmen, dass die Bestimmung der neben Kohlensäure im Wasser gelösten Gase unthunlich würde.

Man neigt jetzt den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und der Hahn *d* geöffnet ist, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulkanisirte Kautschukröhrchen *e* vermittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Nach dem Erkalten des Apparates öffnet man den Hahn *a*. Das Wasser in dem Kolben beginnt sogleich zu kochen und sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Man erwärmt ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang, ohne die Temperatur von 90° C. zu überschreiten. Das Wasser im Kolben bleibt hierbei in stetem Kochen und alles Gas entweicht aus demselben. Man erhitzt jetzt den Kolben etwas stärker, bis sich in Folge der grösseren Ausdehnung der Dämpfe das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblicke, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Rohre *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhreneintheilung (unter Berücksichtigung des Barometer-, des Thermometer- und des Quecksilberstandes in der Röhre) zu messen (R. Bunsen*). Steht kein eingetheiltes Rohr *c* zu Gebot, so kann man sich auch eines nicht eingetheilten bedienen, dessen Inhalt man kennt. Sobald nach Oeffnung der Ligatur das Quecksilber innen und aussen gleich hoch steht, schliesst man die Ligatur wieder, lässt dann das in die Röhre eingedrungene Quecksilber in einen graduirten Cylinder fliessen, misst es, zieht sein Volumen von dem Rauminhalt der ganzen Röhre ab und erfährt so das Volumen des ausgetriebenen Gases.

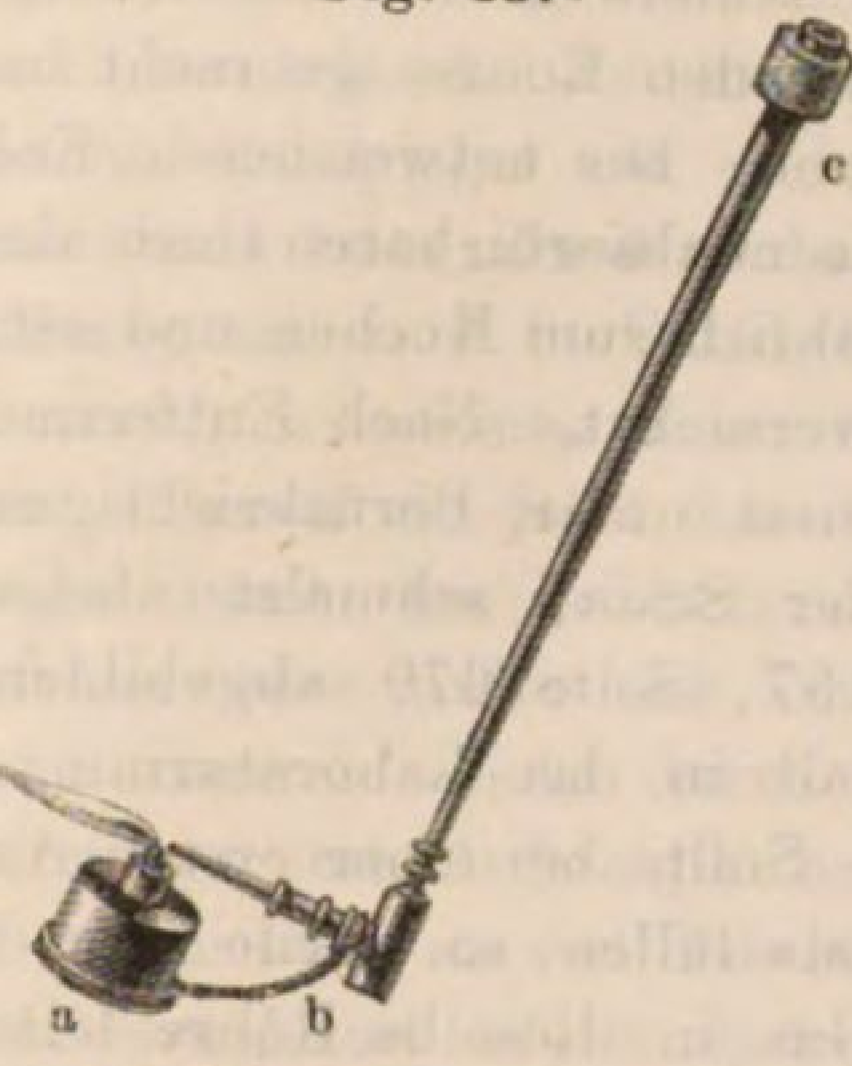
Da man an der Quelle den ganzen Apparat zur wirklichen Analyse der ausgetriebenen Gase nicht leicht zur Hand haben wird, so ist es am sichersten, wenn man sie in zugeschmolzenen Röhren vom Ort der Quelle zum Laboratorium mitnimmt. Man ersetzt zu dem Ende die Röhre *c* durch ähnlich gestaltete, nicht eingetheilte Röhren, welche in der Nähe des dickeren Theiles oben und unten so verengt sind, dass sie später leicht abgeschmolzen werden können, verfährt so wie oben beschrieben, und schmilzt, nachdem das Auskochen vorüber und die Ligatur bei *d* geschlossen ist, die Röhre an den ausgezogenen Stellen mittelst eines Löthrohres, wie es Fig. 157 darstellt**), oder mit Hülfe einer Aeolipile ab. Es ist zweckmässig, zwei bis drei Röhren auf diese Weise zu füllen. Da die

*) Gasometrische Methoden S. 18.

**) *a* ist eine kleine, etwa 3 Grm. Oel fassende Lampe; sie ist mittelst eines

Gesammtmenge des Gases in Bezug auf ein bestimmtes Wasserquantum

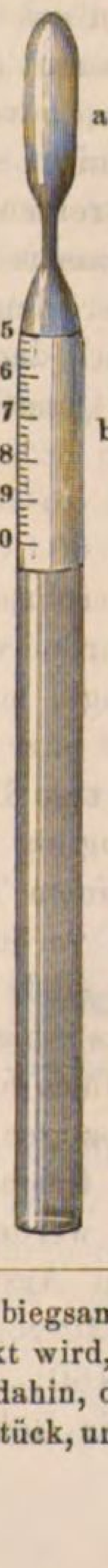
Fig. 157.



schon durch den ersten Versuch bekannt ist, so ist es bei den zum Transport des Gases bestimmten Röhren gleichgültig, ob sie alles ausgetriebene Gas enthalten oder ob ein kleiner Theil desselben in der Siedekugel bleibt.

b. Bei kohlensäurereichen Mineralwassern ist, wie erwähnt, das beschriebene Verfahren weniger anwendbar. Das Entweichen der anderen gelösten Gase wird bei solchen durch die sich in reichlicher Menge entwickelnde Kohlensäure befördert und man kann daher des luftleeren Raumes eher entbehren. Ich bediene mich bei solchen Wassern folgender Methode.

Fig. 158.



Ein etwa 500 CC. fassender Kolben wird in der zuvor beschriebenen Weise mit Mineralwasser gefüllt, dann ein durchbohrter unter Mineralwasser gekneteter Kautschukpfropf aufgesetzt und in diesen, dessen Höhlung nunmehr Wasser enthält, eine Gasleitungsröhre eingedreht, welche mit destillirtem Wasser gänzlich gefüllt ist. Die Röhre ist erst in rechtem Winkel, dann in stumpfem Winkel gebogen; der schief abwärts führende lange Theil ist am Ende aufwärts gekrümmt. Es gelingt auf angegebene Art ohne Mühe, Kolben und Gasleitungsrohr vollkommen mit Wasser zu füllen. Man stellt jenen auf ein Drahtnetz und taucht das aufgebogene Ende der Röhre in eine Schale, welche ausgekochte Kalilauge von etwa 1,27 specif. Gewicht enthält, und in die eine mit ausgekochter Kalilauge gefüllte Röhre von beifolgender Gestalt umgestürzt ist. Der Theil *a*, Fig. 158, fasst ungefähr 5 CC. Den Theil *b* versieht man vor dem Gebrauche mit einem aussen aufgeklebten Papierstreifen, auf dem man eine kleine Scala anbringt, welche den Inhalt des darüber befindlichen Röhrenstückes in Cubikcentimetern angibt. Die Scala wird leicht und rasch angefertigt, indem man aus einer Quetschhahnbürette in die umgekehrte Röhre Wasser ausfliessen lässt, bis die Flüssigkeit den gleich weiten Theil der Röhre erreicht; jetzt lässt man bis zu einer ganzen Zahl von Cubikcentimetern ausfliessen, macht den ersten

etwas biegsamen Drahtes und der kleinen Hülse *b*, durch welche die Löthrohrspitze gesteckt wird, mit dem Löthrohre verbunden. Durch Biegen des Drahtes gelangt man leicht dahin, der Flamme die richtige Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können.

Strich, lässt einen weiteren Cubikcentimeter einfliessen, macht wieder einen Theilstrich etc. — Nachdem man die Mündung der Gasleitungsröhre unter die Oeffnung des Kalilauge enthaltenden Rohres gebracht hat, fängt man an, den Kolben langsam zu erhitzen. Die entweichende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, die unabsorbirbaren Gase sammeln sich in dem Theile *a*. Man erhitzt allmählich zum Kochen und setzt dies fort, bis das Gasvolum sich nicht mehr vermehrt. Nach Entfernung der Gasleitungsröhre lässt man erkalten, misst unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das Gas an der Scala, schmelzt alsdann mittelst einer Aeolipile oder des in Fig. 157, Seite 679 abgebildeten Löthrohres den Theil *a* ab, um dessen Inhalt in das Laboratorium zu transportiren und dort weiter zu prüfen. — Sollte bei einer ersten Auskochung das Gas die Röhre nicht bis zur Scala füllen, so würde man das von einer zweiten Wassermenge gelieferte Gas in dieselbe Röhre leiten. — Es ist zweckmässig, in dieser Weise zwei Röhren zu füllen. Der Fehler, den man bei dieser Methode dadurch macht, dass man das Wasservolum nicht ganz genau kennt, aus welchem das Gas stammt (denn es wird beim Erwärmen ein Theilchen in die Röhre getrieben, bevor es sein Gas abgegeben hat, und in dieser zwar stark, aber doch nicht so erhitzt, dass man sicher sein könnte, alles und jedes Gas auszutreiben), sowie dass man die Tension des in der Kalilauge enthaltenen Wassers nicht genau in Rechnung bringen kann, ist jedenfalls geringer als der, den man begeht, wenn man kleine Mengen sehr gasreicher Wasser nach der in *a* beschriebenen Methode behandelt und dabei kaum messbare Quantitäten unabsorbirbarer Gase erhält.

11. Wünscht man die Natur der Gase genau kennen zu lernen, welche der Quelle frei entströmen, so fängt man sie in 40 bis 60 CC. fassenden Proberöhren auf. Dieselben werden wie es Fig. 159 zeigt, mittelst eines Korkes oder Kautschukrohres zum Behufe der Auffangung des Gases mit einem Trichter luftdicht verbunden. Die Röhren sind bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes vor der Lampe ausgezogen. Sollen grössere Gasmengen aufgefangen werden, so benutzt man Arzneiflaschen mit ausgezogenem Halse (Fig. 160). Nachdem man die Röhrchen

Fig. 159.

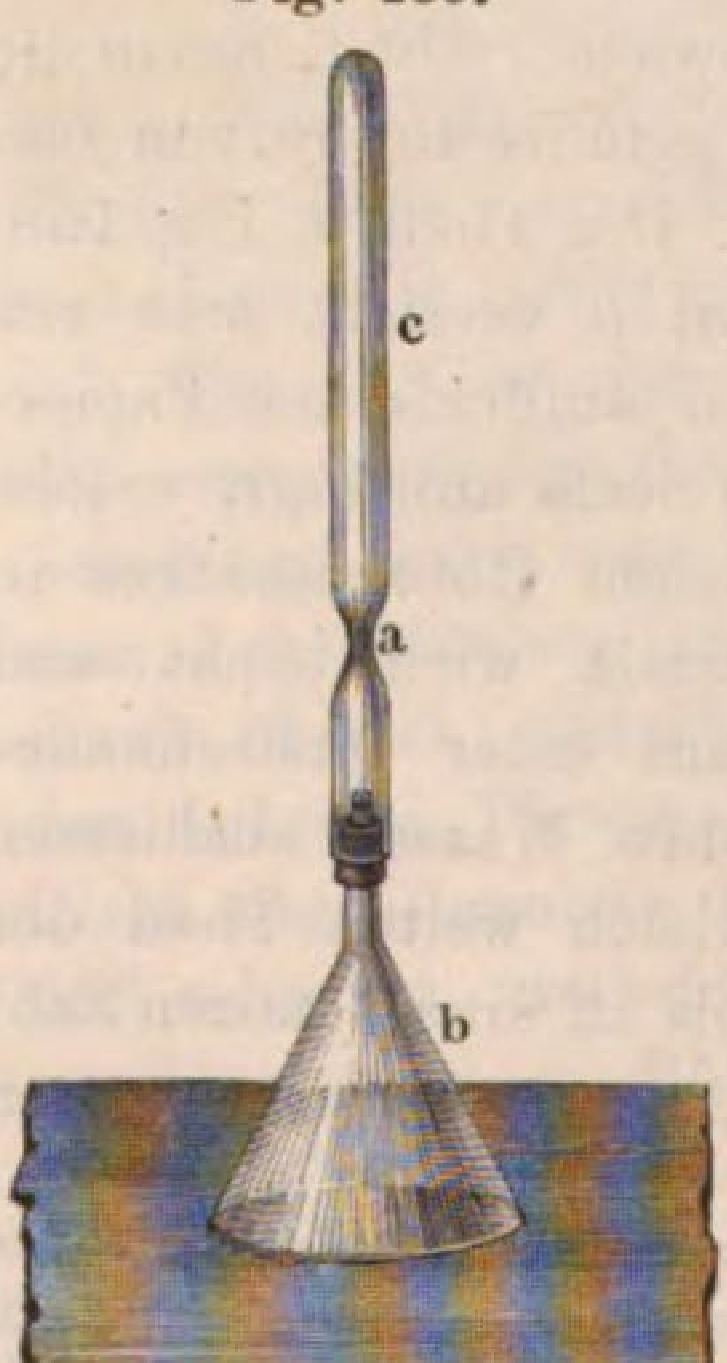
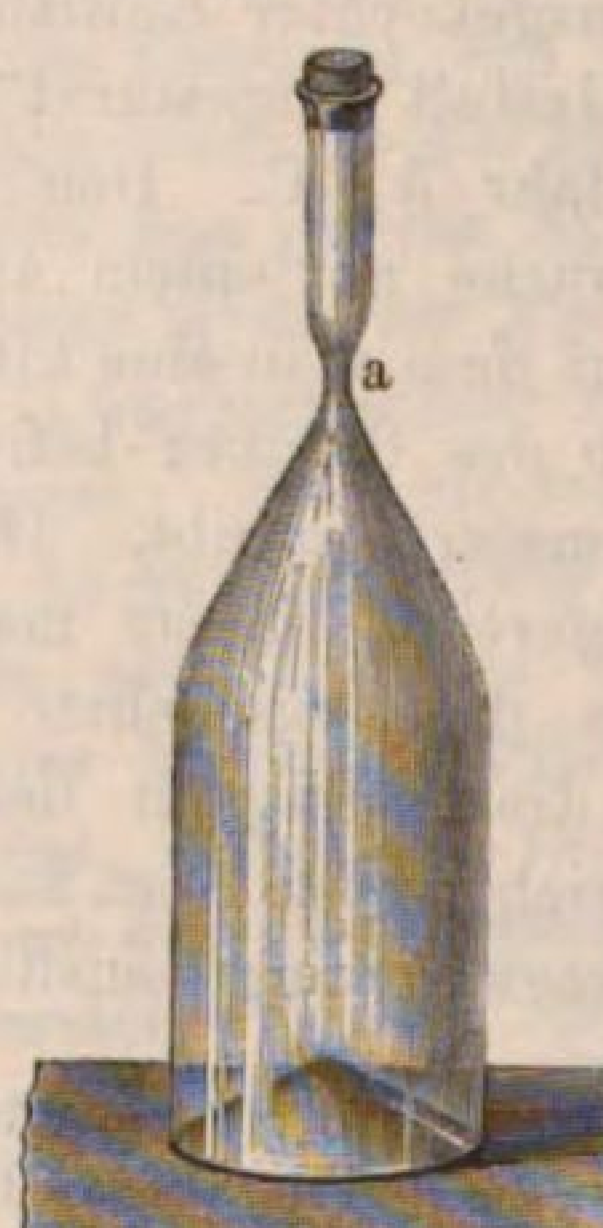


Fig. 160.

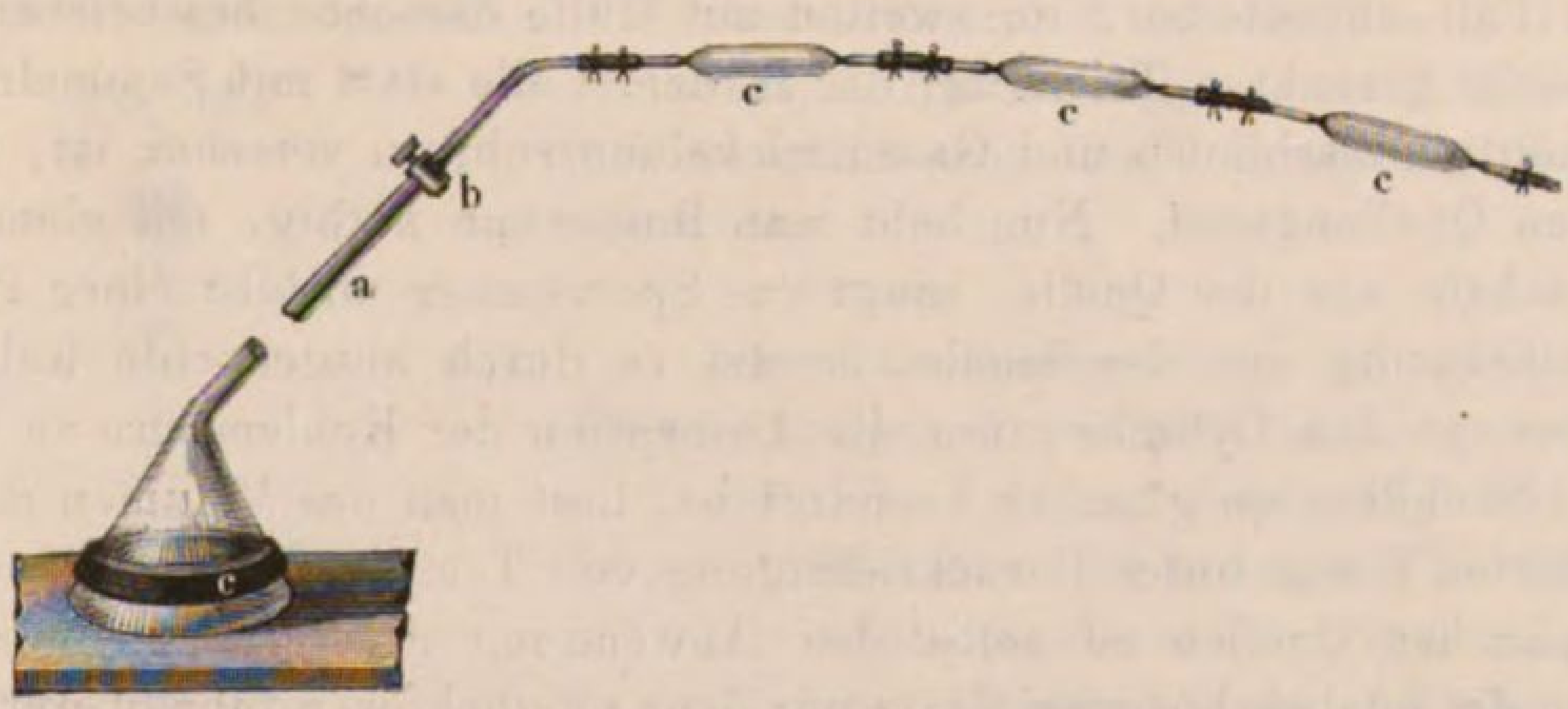


oder Flaschen mit dem Mineralwasser gefüllt und mittelst eines Korks oder Kautschukschlauches mit dem Trichter luftdicht verbunden hat, taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Röhrchens oder der Flasche reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Man dreht jetzt den Apparat unter Wasser um und lässt das Quellengas durch den Trichter aufsteigen. Werden die Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengerung des Röhrchens zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Man lässt so viel Gas eintreten, dass das Röhrchen und der Hals des Trichters damit erfüllt sind, schiebt alsdann eine Schale unter den Trichter, hebt die Vorrichtung mit Hülfe derselben heraus, erwärmt die verengte Stelle des Röhrchens oder der Flasche zunächst, um die Feuchtigkeit zu entfernen und schmilzt alsdann ab. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases nicht zu befürchten (R. Bunsen*). Zum Erwärmen und Abschmelzen bedient man sich einer Aeolipile oder des Seite 679 genannten Löthrohres. Es ist erforderlich, mehrere Röhren oder Flaschen auf diese Art zu füllen.

Macht die Beschaffenheit der Quelle ein Füllen der Röhren auf diese Art nicht möglich, so bedient man sich eines mittelst eines Bleiringes *c* (Fig. 161) beschwerten Trichters, welchen man an einer starken Schnur

Fig. 161.



in die Quelle versenkt (R. Bunsen**). Das Rohr des Trichters wird durch einen Kautschukschlauch mit der Zinnröhre *a b*, und diese mit den Glasröhrchen *ccc* verbunden. Nachdem man den Trichter durch Aussaugen der Luft bis zum Hahn *b* mit Wasser gefüllt hat, lässt man das aufzu-

*) Gasometrische Methoden S. 3.
**) Gasometrische Methoden S. 5.

fangende Gas in den Trichter aufsteigen, bis es sich unter einer den Atmosphärendruck überwiegenden Pressung befindet. Man öffnet sodann den Hahn *b* und lässt dasselbe durch die Sammelröhren *ccc* so lange strömen, bis man überzeugt sein kann, dass alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Die 40 bis 60 CC. fassenden Röhrchen, deren ausgezogene Enden an der zum Abschmelzen bestimmten Stelle etwas verdickt und verengt sind, und deren man drei bis vier zugleich anwenden kann, sind durch kleine Kautschukschläuche verbunden. Sie werden nach vorgängiger Erwärmung, an der ersten und letzten Kautschukverbindung durch Zusammenpressen mit den Fingern oder Schraubenklemmen luftdicht verschlossen, und endlich, sobald ihre Temperatur wieder so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, der Reihe nach abgeschmolzen.

Bei Säuerlingen besteht das den Quellen frei entströmende Gas oft so vorwaltend aus Kohlensäure, dass man eine sehr grosse Zahl von Röhren füllen muss, um nach Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat schliesslich nur eine zu weiterer Untersuchung genügende Menge der anderen Gase (Stickgas, Sumpfgas, Sauerstoffgas) zu erhalten. — Bei solchen Quellen ziehe ich es vor, an der Quelle einerseits das Verhältniss zwischen durch Kalihydrat absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gasen zu bestimmen und andererseits die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, einzuschmelzen und später genau zu untersuchen.

Um ersteren Zweck zu erreichen füllt man einen 20 bis 30 Mm. weiten, 200 bis 300 CC. fassenden graduirten Cylinder mit Mineralwasser unter Aussaugen des erst eingedrungenen mittelst einer Glasröhre und stürzt ihn je nach Beschaffenheit der Quelle in deren Bassin, oder in eine mit Mineralwasser gefüllte Porzellanschale um. Man füllt ihn im ersten Fall unmittelbar, im zweiten mit Hülfe des oben beschriebenen in die Quelle gesenkten Trichters, der in dem Falle statt mit Sammelröhren mit Kautschukschlauch und Gasentwickelungsrohr zu versehen ist, ganz mit den Quellengasen. Nun hebt man ihn, wenn nöthig, mit einer Porzellanschale aus der Quelle, saugt das Sperrwasser mittelst einer Pipette fast vollständig aus der Schale, ersetzt es durch ausgekochte Kalilauge und bewegt den Cylinder, um die Absorption der Kohlensäure zu befördern. Nachdem sie gänzlich beendigt ist, liest man das Volumen des unabsorbirten Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ab. Bei manchen Quellen ist selbst bei Anwendung grösserer Cylinder ein Messen des unabsorbirbaren Gases nur dann möglich, wenn ihr oberer Theil verengt ist, Fig. 162.

Um nun die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, bediene ich mich immer des eingesenkten, mit Kautschukschlauch und enger Gasleitungsröhre verbundenen Trichters. Letztere taucht in eine ausgekochte Kalilauge enthaltende Schale, in welche ein Röhrchen von der Form der Fig. 163 umgestürzt ist; den Kautschukschlauch, mit welchem die Gasleitungsröhre verbunden ist, hat man zuvor mit einem vorläufig geöffneten Schrau-

benquetschhahn versehen. Sobald man überzeugt sein kann, dass das aus dem Trichter kommende Gas völlig frei von atmosphärischer Luft ist,

Fig. 162.



Fig. 163.



bringt man das aufgebogene Ende der Gasleitungsröhre unter die Röhre Fig. 163 und sorgt durch geeignetes Schliessen des Quetschhahnes für ein geregeltes Zutreten kleiner Gasblasen. Da dieselben fast ganz absorbirt werden, so dauert es natürlich lange Zeit, bis das Rohr etwa zur Stelle *a* gefüllt und zum Abschmelzen geeignet ist.

12. Entströmt der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man, um dieses zu bestimmen, einen grösseren Kolben mit etwas ausgezogenem Halse zu Hülfe, füllt denselben mit Mineralwasser, schiebt über den Hals ein Stück eines weiten mit Natronlauge gereinigten Kautschukschlauchs, welches mit einem starken Quetschhahn versehen ist, steckt in das andere Ende des kleinen Schlauches einen Trichter, füllt diesen ebenfalls mit Wasser, dreht das Ganze unter dem Wasserspiegel um und fängt die Gase auf. Sobald der Kolben gefüllt ist, schliesst man den Quetschhahn, stülpt den Kolben in ein Becherglas um, welches mit überschüssigem Ammon versetztes Kupferchlorid enthält, öffnet den Quetschhahn, lässt soviel von der Lösung eintreten, als man für genügend erachtet, schliesst dann den Hahn, schüttelt, lässt längere Zeit stehen und bestimmt endlich in dem abzufiltrirenden Schwefelkupfer den Schwefel (aus dessen Menge das Volumen des Schwefelwasserstoffs zu berechnen ist) nach §. 148. II. 2. a. Zieht man die so gefundene Menge Schwefelwasserstoff ab von den in 11. bestimmten, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, so erhält man das Volumen der Kohlensäure.

Fig. 164.



13. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwasser bedient man sich zweckmässig der in Fig. 164 dargestellten Flaschen. Sie fassen 200 bis 400 CC. Ihr Hals geht, so wie es die Figur zeigt, in eine möglichst gleichweite etwa 50 Mm. lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 Mm. hat, und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flaschen muss ganz rund sein, damit sie mit den dazu gehörenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden können. Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen,

unter den Wasserspiegel. Bei der angegebenen Weite des ausgezogenen Halses füllt sie sich ohne alle Schwierigkeit. Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es ist gut, wenn man zwei solche Flaschen füllt. — In Ermangelung derselben fülle man in gleicher Art mehrere enghalsige Arznei- oder Weinflaschen, welche mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

14. Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Besonderes bietet und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wie viel Wasser und wie viel freies Gas die Quelle liefert, — ob diese Mengen in verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Wasserstande benachbarter Flüsse constant sind oder nicht, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren und etwaigen Reservoirs ein schlammiger Absatz oder ein fester Sinter bildet (von welchem dann eine ziemliche Menge mitzunehmen ist), — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem die Quelle zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst wurde, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

B. Arbeiten im Laboratorium.

I. Qualitative Analyse.

Dieselbe wird nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Aufl. §. 211. beschriebenen Weise ausgeführt *).

II. Quantitative Analyse.

§. 209.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesenheit oder Gegenwart

*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze, in Berührung mit dem feuchten Korke oder anderweitigen organischen Substanzen, zu Schwefelmetallen reducirt wird, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern einfacher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei nicht alkalischen betrachten, weil darin der für jene schon fast völlig enthalten ist, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in salinischen Wassern vorzukommen pflegen. — Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei alkalischen Wassern der Gang sich anders gestaltet, sowie was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

Da das Eindampfen grösserer Wasserquantitäten, wie es zur Bestimmung der in ganz geringen Mengen vorhandenen Substanzen erforderlich ist, viel Zeit in Anspruch nimmt, so lässt man es zweckmässig neben der eigentlichen Analyse hergehen und macht gleich damit den Anfang.

Man verdampft somit nach und nach den Inhalt von drei grossen Flaschen, also etwa 20000 Grm. Wasser, in einer Platinschale oder auch (aber dann muss auf die Entdeckung und Bestimmung der Thonerde in dieser Portion verzichtet werden) in einer Schale von echtem Porzellan, unter Zusatz von soviel absolut reiner Salzsäure, dass die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction zeigt. Das Abdampfen geschieht am reinlichsten in einem besonderen Raume, in welchen Niemand Zutritt hat, über Gas- oder Spirituslampen oder auch im Sandbade; dass dabei die grösste Reinlichkeit obwalten muss, bedarf keiner Erwähnung. Man kann daher dieses Geschäft nicht gut in fremde Hand geben. Wenn die Flüssigkeit anfängt concentrirt zu werden, so setzt man das Abdampfen auf dem Wasserbade oder auf dem sehr gelinde warmen Sandbade fort, bis die Masse völlig trocken geworden.

Der eigentlichen Analyse lässt man ferner vorangehen die

Bestimmung des specifischen Gewichts.

a. Bei gasarmen Wassern bringt man eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewicht des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. — Hat man ein etwas grosses Gläschen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Piknometer (Fig. 165 a. f. S.), so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden.

b. Bei gasreichen Mineralwassern ist diese Methode nicht ausführbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile seiner Kohlensäure

Fig. 165.



befreit. Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand. — Bei solchen Wassern bestimmt man somit das specifische Gewicht mit Hülfe der Flaschen, welche in §. 208. 13. beschrieben und nach Angabe gefüllt worden sind.

Man stellt die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage, und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, deren Mündung mit einem Korke verstopft ist, durch dessen Bohrung ein Thermometer in das Wasser reicht. Nach 12 Stunden kann man überzeugt sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur hat. Man liest jetzt einerseits den Stand des Thermometers, andererseits den der Flüssigkeit an der Scala ab, was am besten mittelst eines in 6 bis 8 Fuss Entfernung aufgestellten, horizontal gerichteten und an einem verticalen Stabe verschiebbaren Fernrohrs geschieht.

Man wägt nun die Flasche sammt Kautschukpfropf auf einer hinlänglich empfindlichen Wage, nimmt den Pfropf ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis ganz wenig über den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, trocknet die Flasche vollkommen ab, lässt sie wieder eine genügende Zeit lang neben der anderen, das Thermometer enthaltenden Flasche stehen, und erniedrigt jetzt den Wasserstand im Halse genau so weit, dass die Ablesung bei dem Mineralwasser und bei dem destillirten Wasser ganz dieselbe Zahl ergibt. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben, setzt man den Kautschukpfropf auf und wägt. Zieht man schliesslich das Gewicht der mit dem Pfropf versehenen leeren und trocknen Flasche, welches vorher ermittelt sein oder nachher bestimmt werden muss, ab von den beiden erhaltenen Gewichten, so sind die Factoren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Mineralwassers aufs Genaueste gegeben.

Beabsichtigt man in Ermangelung solcher Flaschen die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe enghalsiger Arznei- oder Weinflaschen auszuführen, so hat man bei diesen anstatt der Scalenablesung den Wasserstand im Halse für eine bestimmte Temperatur mittelst feiner Punkte, welche auf drei fest aufgeklebten dünnen Papierstreifchen anzubringen sind, zu bezeichnen und die Flasche, nach dem Wägen und Entleeren, mit destillirtem Wasser genau eben so weit zu füllen.

Die Quantitäten, welche zu dem im Folgenden zu beschreibenden einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, indem man die bei Bestimmung des specifischen Gewichtes (nach a.) benutzte kleine Flasche oder sonstige beliebige Messgefässe anwendet. Ich ziehe das Wägen vor, weil man hierbei am leichtesten beliebige Wassermengen in runden, Gramme ausdrückenden Zahlen nehmen kann.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

Man wägt, je nach der Concentration des Mineralwassers, 200 bis 1000 Grm. desselben in einem Kolben ab, oder benutzt auch geradezu den Inhalt einer kleineren, mit Wasser gewogenen und nach dem Entleeren zurück zu wägenden Flasche. Letzteres Verfahren ist unerlässlich, wenn sich aus dem Wasser ein Bodensatz abgesetzt hat, welcher zuletzt durch Ausspülen mit destillirtem Wasser aus der Flasche in die Abdampfschale zu bringen ist. Man verdampft das Wasser vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit wieder zugiesst, in einer gewogenen Platinschale, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Ist das Wasser sehr gasreich, so ist die Schale, anfangs und nach Zusatz frischer Portionen, mit einem grösseren Uhrglase zu bedecken. Das Abdampfen kann direct über der Lampe ausgeführt werden. Man vollendet es im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei 180° C., bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses *). — Man füllt nun die Schale wieder halb mit destillirtem Wasser, fügt, während man sie mit einer Glasschale bedeckt hält, von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, bis man sicher ist, dass die Menge derselben genügt, um alle Salze in Sulfate zu verwandeln, verdampft zur Trockne, glüht (§. 97. 1.) und wägt. Die so erhaltene Zahl liefert eine gute Controle der Analyse (siehe unten). Bei Abdampfungsrückständen, die sehr reich an kohlensaurem Kalk sind, ist es besser, wenn man erst Salzsäure zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und dann mit Schwefelsäure abdampft.

*) Die Quantität des Chlormagnesiums erleidet bei dieser Operation eine kleine Verminderung, indem sich ein Theil desselben mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Der Fehler ist jedoch ziemlich unbedeutend und kann meist vernachlässigt werden, da die Gesammtsumme der so gefundenen Salze aus Gründen, welche bereits im §. 205. I. 8. angegeben sind, doch nie genau mit der Summe der direct gefundenen einzelnen Bestandtheile übereinstimmen kann. — Will man die genannte Fehlerquelle thunlichst vermeiden, so kann man, nach Mohr's Vorschlag, das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlensauren Natrons oder, nach Tillmann's Methode (Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 369), unter Zusatz einer bekannten Menge schwefelsauren Kalis abdampfen. Im letzteren Falle entsteht aus Mg Cl und 2 (K O, S O_3) das Doppelsalz K O, S O_3 + Mg O, S O_3 und K Cl.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Gibt Chlorbaryum in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sogleich starke Trübung, so versetzt man etwa 500 Grm. Wasser mit Salzsäure, fügt Chlorbaryum zu, lässt 24 Stunden absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 132. I. 1. Entsteht bei der angeführten Probe nur geringe Trübung, so dampft man 1000 bis 2000 Grm. unter Zusatz von Salzsäure auf $^1/_2$, $^1/_4$ oder noch weiter ein und verfährt wie angegeben.

3. Bestimmung des Chlors, Jods und Broms zusammen.

Man säuert 50 bis 1000 Grm. des Wassers mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 141. I. a. — Wasser, welche nur wenig Chlor enthalten, sind vor Zusatz der Salpetersäure zu concentriren. Entsteht dabei ein Niederschlag, so kann derselbe abfiltrirt oder mit Salpetersäure gelöst werden, ehe man mit Silberlösung fällt.

4. Bestimmung der Totalmenge des Kalks, der Magnesia, des Eisens, der Kieselsäure und der Alkalien.

Man wägt eine von den Flaschen (§. 207. 4.), welche an der Quelle mit ganz klarem, nöthigenfalls filtrirtem, Wasser gefüllt worden sind, im Ganzen, giesst dann vorsichtig und ohne einen Tropfen zu verschütten, etwas in ein Becherglas aus und versetzt sowohl das Wasser in letzterem, wie auch jenes in der Flasche mit etwas Salzsäure, so dass dieselbe gelinde vorwaltet. Man bedeckt die Flasche mit einem Uhrglase, das Becherglas mit einer Glasplatte und erwärmt höchst gelinde, bis die Kohlensäure entwichen ist. Den Inhalt beider Gefässe verdampft man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne und scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab. Um zu prüfen, ob dieselbe rein ist, behandelt man sie mit Flusssäure und Schwefelsäure nach Seite 372. Bleibt ein Rückstand, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt, möglichenfalls auch Titansäure sein. Im letzteren Falle löst er sich, wenn man ihn mit saurem schwefelsauren Kali schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, im ersten Falle bleibt er ungelöst.

Die salzsaure Lösung kocht man mit etwas Salpetersäure und scheidet etwa vorhandenes Eisenoxyd sammt etwaiger Thonerde nach §. 159. 3. a. (62) mit Ammon ab. Hat der Niederschlag die Farbe des Eisenoxydhydrates, so ist auch alle Phosphorsäure im Niederschlage enthalten. Man löst ihn nach einigem Auswaschen auf dem Filter in ein wenig Salzsäure, wäscht das Filter aus, fällt die Lösung wiederum mit Ammon, filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag. Er ist Eisenoxyd + Thonerde und + Phosphorsäure, wenn solche zugegen sind; auch kann er

Spuren von Kieselsäure enthalten. Man löst ihn in concentrirter Salzsäure und bestimmt zur Controle das Eisen mittelst Zinnchlorürs (§. 113. 3. b.), oder man schmelzt ihn mit saurem schwefelsauren Kali, löst die Schmelze in Wasser, reducirt die Lösung mit Zink und bestimmt das Eisen mit übermangansaurem Kali (§. 113. 3. a.). Im einen wie im anderen Falle ist beim Lösen zurückbleibende Kieselsäure vom Eisenoxydniederschlag abzuziehen und der Kieselsäure zuzurechnen. — Eine Differenz zwischen dem maassanalytisch gefundenen Eisenoxyd und dem gewogenen, der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlage ist nicht geeignet, als Thonerdebestimmung oder Phosphorsäurebestimmung zu gelten, da die in der relativ kleinen Wassermenge vorhandene Thonerde und Phosphorsäure in der Regel in zu geringer Quantität vorhanden sein wird.

In der von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Kalk (einschliesslich der mit demselben niederfallenden geringen Menge Strontian) und Magnesia mittelst reinen (kali- und natronfreien) oxalsauren Ammons genau nach §. 154 (32). Der oxalsaure Kalk ist somit durch doppelte Fällung von Magnesia gänzlich zu befreien, und die Magnesia wird erst gefällt, nachdem die Ammonsalze entfernt sind. Zur Fällung der Magnesia wendet man in diesem Falle reines (kali- und natronfreies) phosphorsaures Ammon an, welches in geringem Ueberschusse zuzusetzen ist.

Nachdem man schliesslich nach der §. 153. 4. b. (21) angegebenen Methode die Phosphorsäure (und zugleich die etwa noch anwesende Schwefelsäure) entfernt hat, bestimmt man die Alkalien als Chlormetalle (§. 97. §. 98). Wenn man sich von ihrer Reinheit überzeugt hat (Seite 438, Anmerkung) bestimmt man darin das Kali nach §. 152. 1. a (1).

Die beschriebene Methode ist in der Regel anwendbar, weil die Menge des Mangans so gering ist, dass sie die Genauigkeit der Bestimmung des Kalks und der Magnesia, mit welchen Basen das Manganoxydul niederfällt, nicht beeinträchtigt. Wäre sie grösser, so würde, nach Abscheidung der Kieselsäure und des Eisens, Fällung des Mangans durch Schwefelammonium nach §. 159 (59) geboten sein, bevor man zur Abscheidung des Kalks etc. schreitet.

Häufig zieht man es vor, in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit nur Kalk und Magnesia nach §. 154 (32), die Alkalien aber in einer besonderen Wassermenge zu bestimmen. In dem Falle kocht man etwa 500 bis 1000 Grm. Wasser mit reiner Kalkmilch, am besten in einer Silberschale, engt das Filtrat ein, fällt den Kalk mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer ungewogenen Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandelt den Rückstand mit Wasser, versetzt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt dann von dem stets vorhandenen (Reste von Kalk und Magnesia enthaltenden) Niederschlage in eine gewogene Platinschale ab und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle. Wenn wenig Schwefelsäure im Wasser ist, genügt es beim Ab-

dampfen der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit zuletzt etwas Salmiak zuzusetzen; ist dagegen viel Schwefelsäure vorhanden, so füge man gleich anfangs vor dem Zusatze der Kalkmilch eine der bekannten Schwefelsäure äquivalente Menge Chlorbaryum zu. Auch bei diesem Verfahren ist in Betreff der Chloralkalimetalle das auf S. 438 in der Anmerkung Gesagte nie ausser Acht zu lassen.

5. Bestimmung des beim Kochen des Wassers gelöst bleibenden Kalks*).

Man tarire oder wäge eine etwa 1500 CC. fassende Kochflasche, bringe 1000 Grm. Mineralwasser in dieselbe, erhitze dasselbe zum Kochen und lasse es unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers durch destillirtes Wasser eine Stunde lang sieden. Nach völligem Erkalten wägt man den Kolben sammt Inhalt, zieht davon das Gewicht des leeren Kolbens ab und kennt somit das Gewicht der gekochten Flüssigkeit. Man filtrire durch ein trocknes Filter, ohne den Niederschlag auszuwaschen, wäge das Filtrat, bestimme den darin enthaltenen Kalk durch doppelte Fällung mit oxalsaurem Ammon nach §. 154 (32) und berechne die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks aus 1000 Grm. Mineralwasser mittelst des Ansatzes:

Das Gewicht des durch das trockne Filter vom Niederschlag getrennten Filtrates lieferte die durch Wägung bestimmte Kalkmenge, wieviel würde das Gewicht der ganzen nach dem Abkühlen gewogenen (den gelöst gebliebenen Kalk aus 1000 Grm. Mineralwasser enthaltenden) Flüssigkeit geliefert haben?

Führt man diese Bestimmung zwei Mal aus, so wird man ganz übereinstimmende Zahlen erhalten. Dass dieselben in Folge der Löslichkeit

*) Ich habe die bisherige Methode zur Bestimmung des beim Kochen niederfallenden und gelöst bleibenden Kalks, welche darin besteht, dass man das gekochte Wasser filtrirt, den Niederschlag mit Wasser vollkommen auswäscht und den Kalk im Niederschlage und im Filtrate bestimmt, verlassen und durch das oben beschriebene Verfahren ersetzt. Man erkennt leicht, dass bei dem einen wie bei dem anderen Verfahren der Kalk in der Lösung etwas zu hoch und der Kalk im Niederschlage etwas zu gering ausfallen muss, aus dem einfachen Grunde, weil die kleine Menge in salinischen Wassern meistens vorhandenen Chlorammoniums sich mit kohlensaurem Kalk beim Kochen umsetzt, und weil der kohlensaure Kalk in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der letztere Fehler wird natürlich grösser, wenn man den gefällten kohlensauren Kalk auch noch auswäscht. — Unter diesen Umständen kann bei der im Texte beschriebenen Methode auf eine Correction dafür, dass das Wasser nach dem Kochen etwas suspendirten kohlensauren Kalk enthält, wohl immer verzichtet werden, da sie auf das Resultat keinen irgend nennenswerthen und jedenfalls einen ganz in den unvermeidlichen Fehlergrenzen liegenden Einfluss ausübt. — Die Bestimmung, welcher Antheil der Magnesia an Kohlensäure und welche Antheile an Chlorwasserstoff, Schwefelsäure etc. gebunden sind, lässt sich durch Kochen des Wassers und Bestimmung der Magnesia in Niederschlag und Filtrat durchaus nicht genau vornehmen; auch ist sie unnöthig, weil sich das gewünschte Resultat bei der Berechnung der Analyse ergibt.

des kohlensauren Kalks in Wasser etwas zu hoch sind, ist ein Fehler, der sich nicht wohl vermeiden lässt. Man kann in dieser Beziehung zwar eine Correction anbringen, doch nicht mit grosser Sicherheit, weil der Gehalt der Mineralwasser an verschiedenen löslichen Salzen offenbar von merklichem, aber schwer in Rechnung zu bringendem Einfluss auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalks ist.

6. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Hierzu dienen die an der Quelle vorbereiteten Kochflaschen, §. 208. 7. Nachdem sie gewogen sind, erhitzt man sie, sofern zwischen Füllung und Analyse bloss ein kurzer Zwischenraum liegt, eine Zeit lang im Wasserbade (Seite 360), haben sie dagegen schon lange gestanden, so ist dies nicht erforderlich. Man filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab*), wirft ohne irgend auszuwaschen, das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befinden, und bestimmt die Kohlensäure nach §. 139. II. e. (S. 367). Bei kohlensäurereichen Mineralwassern rathe ich, namentlich wenn man viele Bestimmungen zu machen hat, die Kohlensäure in einem gewogenen Geissler'schen Kaliapparat (Fig. 121 auf Seite 583) und einem hinter demselben befindlichen Natronkalkrohr (Seite 368) aufzufangen. Man umgeht so, wenn man nach je zwei Versuchen die Kalilauge erneuert, das öftere Füllen des Natronkalkrohres und erhält Resultate, die Nichts zu wünschen übrig lassen (Analytische Belege Nro. 106). Hat man das Wasser, aus welchem der Kalkniederschlag herstammt, gemessen, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Grammo Wasser zu ermitteln, denen die gefundene Kohlensäure entspricht.

Soll die Kohlensäure in Mineralwassern bestimmt werden, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden, so würde, sofern die Wasser mit Kohlensäure übersättigt sind, beim Oeffnen des Korks ein Kohlensäureverlust unvermeidlich sein. Man muss daher bei solchen erst die Kohlensäure bestimmen, welche entweicht, wenn der Druck auf den einer Atmosphäre erniedrigt wird, dann die im Wasser gelöst bleibende. Von den mancherlei Vorschlägen zum Anbohren der Stopfen ohne Gasverlust ist einer der einfachsten der von Fr. Rochleder**) angegebene, in Fig. 166 (a.f.S.) dargestellte. In dem Korkbohrer *a* ist seitlich eine Oeffnung *b* angebracht. Oben ist derselbe mit einem Stopfen versehen, in welchem das Röhrchen *c* luftdicht befestigt ist. Bohrt man den Korkbohrer ein, so stemmt er ein Stück aus, ohne dass Luft aus- oder eindringt. Man verbindet jetzt das Röhrchen *c* mit den Apparaten, wie sie zum Trocknen

*) Dieselbe muss stark alkalisch reagiren und bei Zusatz von Chlorcalciumlösung klar bleiben.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 20.

und Auffangen der Kohlensäure erforderlich sind (Seite 367) mittelst eines Schlauches, an welchen man einen Schraubenquetschhahn anbringt, und dreht nun den Korkbohrer langsam abwärts. Sobald die Oeffnung *b* frei wird, beginnt das Ausströmen der Kohlensäure, welches man mittelst des Quetschhahnes regelt. Wenn kein Gas mehr kommt, entfernt man den das Wasser enthaltenden Krug oder die Flasche und saugt durch das Röhrensystem von Kohlensäure befreite Luft. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergibt die aus dem Krug oder der Flasche bei Aufhebung des Drucks ausgeströmte Kohlensäure. Unmittelbar nach Wegnahme des das Mineralwasser enthaltenden Gefässes lässt man mittelst eines Hebers Wasser aus demselben ausfliessen und bestimmt in dem ausfliessenden die Kohlensäure nach Seite 359. *β*.

Fig. 166.



7. **Bestimmung des Lithions, des Baryts, Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls (Controlbestimmung) und der Phosphorsäure.**

Zur Bestimmung dieser Bestandtheile dient der gewogene Inhalt der drei grossen Flaschen, mit deren Eindampfen man gleich anfangs (§. 209 im Eingang) unter Ansäuern mit Salzsäure begonnen hat. Nachdem die Flüssigkeit verdampft und die Masse bei 100 bis 110° C. vollständig ausgetrocknet ist, behandelt man den Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure etc. (Niederschlag I.) mit Salzsäure und Wasser, kocht die Lösung mit Salpetersäure, versetzt mit Ammon, kocht bis alles überschüssige Ammoniak entwichen, filtrirt, wäscht ein wenig aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in Salzsäure, fällt in gleicher Weise nochmals mit Ammon und filtrirt den Niederschlag II, welcher Eisenoxyd etc. enthält, ab. Die vereinigten Filtrate versetzt man in einem fast gefüllten und zu verschliessenden Kolben mit Schwefelammonium, lässt mindestens 24 Stunden lang in ganz gelinder Wärme stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus Schwefelmangan bestehenden und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag III ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit fällt man mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Ammon, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk bestehenden und mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag IV ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne, trägt den Rückstand portionenweise in eine Platinschale ein, glüht die Ammonsalze weg, löst den Rückstand nach Befeuchten mit

Salzsäure in Wasser und kocht unter Zusatz von reiner Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction. Man filtrirt den aus Magnesia und überschüssigem Kalkhydrat bestehenden Niederschlag V ab, wäscht ihn aus, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und filtrirt nach längerem Stehen den mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag VI ab. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht neuerdings gelinde, um die Ammonsalze zu entfernen, befeuchtet mit Salzsäure*), erschöpft mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether, verdampft das Filtrat, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft die mässig concentrirte Lösung zunächst, ob sie mit Ammon und kohlensaurem Ammon ganz klar bleibt. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Spuren von Magnesia und Kalk durch Wiederholung der angegebenen Operationen entfernt werden. Man verdampft aufs Neue zur Trockne, nimmt den Rückstand unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Wasser auf und bestimmt das Lithion nach §. 100 als phosphorsaures Lithion.

Ich bespreche jetzt die weitere Behandlung der mit I, II, III, IV, V und VI bezeichneten Niederschläge.

Niederschlag I. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Kieselsäure. Er kann aber auch schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian enthalten. Man übergiesst ihn in einer Platinschale mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt diese Operation erforderlichenfalls. Bleibt ein Rückstand, so schmelzt man denselben mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons, behandelt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure und fällt die Lösung mit Schwefelsäure. Man filtrirt den Niederschlag nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter von der Lösung *a* ab und wäscht ihn aus. Man verschliesst die Röhre des Trichters, füllt denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt 12 Stunden stehen, öffnet die Trichterröhre, wäscht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure (Lösung *b*), endlich wieder mit Wasser aus und wägt den nun reinen schwefelsauren Baryt. — Die vereinigten Lösungen *a* und *b* versetzt man mit kohlensaurem Ammon und Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag (welcher kohlensauren Strontian enthalten kann) ab, trocknet ihn und vereinigt ihn mit dem Niederschlag IV.

Niederschlag II. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxyd, er enthält ausserdem die Thonerde und — sofern es nicht an Eisenoxyd fehlte — alle Phosphorsäure. Man löst ihn in Salzsäure, versetzt die Lösung mit reiner Weinsteinsäure, dann mit Ammon. Nachdem man sich überzeugt hat, dass sich aus der Lösung kein Niederschlag absetzt, fällt man das Eisen in einem fast gefüllten und zu verschliessenden kleinen

*) Chlorlithium wird selbst bei gelindem Glühen basisch. §. 152 (7).

Kolben mit Schwefelammonium, lässt stehen, bis die Flüssigkeit rein gelb erscheint, filtrirt, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt das Eisen nach §. 113. 2. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von etwas reinem kohlensauren Natron und von etwas reinem Salpeter zur Trockne und erhitzt zum Glühen, bis der Rückstand weiss geworden. Man setzt dann Wasser und Salzsäure zu, bis sich Alles gelöst hat*) und fällt die klare Flüssigkeit mit Ammon. Entsteht ein Niederschlag (Thonerdehydrat oder phosphorsaure Thonerde, oder ein Gemenge beider), so wird derselbe abfiltrirt und gewogen. Das Filtrat versetzt man mit ein wenig schwefelsaurer Magnesia. Entsteht hierdurch neuerdings ein (nach §. 134. I. b. zu bestimmender) Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, so kann der Thonerdeniederschlag als phosphorsaure Thonerde (PO_5, Al_2O_3) in Rechnung gebracht werden. Entsteht dagegen keiner, so muss in dem genannten Niederschlage die Phosphorsäure bestimmt werden, was nach §. 134. I. b. *β.* geschehen kann. — Ich bemerke nochmals ausdrücklich, dass die gefundene Thonerde nur dann als zum Wasser gehörig betrachtet werden kann, wenn das Abdampfen etc. in Platin- oder Silbergefässen vorgenommen wurde.

Niederschlag III. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Schwefelmangan. Er kann Spuren von Schwefelnickel, Schwefelkobalt, Schwefelzink, auch etwas kohlensauren Kalk etc. enthalten. Man behandelt den Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure, erhitzt das Filtrat, um etwaige Kohlensäure zu entfernen, fällt es nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium, lässt 24 Stunden stehen und bestimmt das Mangan als Mangansulfür (§. 109, 2). Ist ein in Essigsäure unlöslicher Rückstand geblieben, so prüft man denselben auf die oben genannten Metalle. Die von dem reinen Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit ist mit kohlensaurem Ammon zu versetzen. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe zugleich mit Niederschlag IV zu behandeln.

Niederschlag IV, V und VI. Der Niederschlag IV besteht der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk. Hat man die bei Behandlung der Niederschläge I und III etwa erhaltenen kleinen Antheile kohlensaurer alkalischer Erden sowie die Niederschläge V und VI hinzugefügt, so enthalten die Niederschläge jedenfalls allen Strontian und allen ursprünglich in die salzsaure Lösung übergegangenen Baryt. — Man glüht den getrockneten Niederschlag, erforderlichenfalls portionenweise, in einem Platintiegel aufs Heftigste über dem Gebläse. Hierdurch wird etwa vorhandener kohlensaurer Baryt in Baryt, der kohlensaure Strontian in Strontian und jedenfalls ein Theil des kohlensauren Kalks in Kalk verwandelt (Engel-

*) Das Erhitzen des salpeterhaltigen Rückstandes mit Salzsäure darf nicht in der Platinschale vorgenommen werden.

bach*). Man kocht die vereinigten geglühten Portionen 5 bis 6 Mal unter Abgiessen der Lösung durch ein Filter mit kleinen Mengen Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und prüft eine (hernach wieder zum Ganzen zu fügende) Spur spectralanalytisch. Enthält sie bloss **Strontian** und **Kalk**, so fällt man die Lösung mit kohlensaurem Ammon, führt die kohlensauren Salze in salpetersaure über und trennt nach §. 154. B. 7 (34). — Ist auch Baryt zugegen, so trennt man die drei alkalischen Erden nach §. 154. B. 1 (26).

8. Bestimmung des Jods und Broms, Prüfung auf in kleinster Menge vorhandene Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Jods und Broms verwendet man am zweckmässigsten den ganzen Inhalt des Schwefelsäureballons. Man dampft denselben, wenn das Wasser kohlensaures Natron enthält, ohne Weiteres in einem reinen und blanken eisernen Kessel bei starkem Feuer eben zur Trockne ein. Enthält das Wasser kein kohlensaures Natron, so setzt man von demselben zu bis zu alkalischer Reaction**). Das kohlensaure Natron muss selbstverständlich vollkommen rein sein. — Die fast trockne Masse schafft man so weit möglich mittelst eines Eisenspatels aus dem Kessel, den Rückstand weicht man mit Wasser auf und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale. Die vereinigten Rückstände zerreibt und erhitzt man mit Weingeist von 96 Proc. wiederholt, bis man sicher sein kann, etwa vorhandene Jod- und Bromalkalimetalle gänzlich in Lösung zu haben. Das von dem Rückstand A. getrennte alkoholische Filtrat destillirt man unter Zusatz von zwei Tropfen reiner Kalilauge in einem Kolben im Wasserbade zur Trockne, kocht die Masse mit absolutem Alkohol mehrmals aus, destillirt das von dem Rückstande B. getrennte Filtrat unter Zusatz eines Tropfens reiner Kalilauge wiederum zur Trockne und erhitzt, zur Zerstörung organischer Substanzen, den Rückstand ganz gelinde in der Retorte***). Man behandelt jetzt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit der Lösung — namentlich wenn man noch nicht gewiss weiss, ob Jod zugegen ist — am besten nach §. 169 (254), weil diese Methode sowohl die Entdeckung, als auch die Bestimmung und Abscheidung des Jods herbeiführt, so dass alsdann das Brom ebenfalls bestimmt werden kann. Uebrigens habe ich diesen Gegenstand §. 169. 3 (253 bis 257) so ausführlich besprochen, dass ich hier auf jene Darlegung verweisen kann.

Da in die alkoholische Lösung Spuren von den Substanzen, welche n dem Abdampfungsrückstande des Wassers weiter gesucht werden

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1, 474.

**) Der Zusatz von kohlensaurem Natron bietet Sicherheit, dass sich keine Jod- und Bromwasserstoffsäure aus Brom- und Jodmagnesium verflüchtigt.

***) Durch heftiges Glühen dieses Rückstandes kann man in Folge der zersetzenden Wirkung, welche Chlormetalle auf Jodkalium ausüben, bedeutenden Jodverlust erleiden, **Ubaldini** (Compt. rend. 49, 306; Journ. für prakt. Chem. 84, 191).

sollen, übergegangen sein können, so befreit man nach Ausfällung des Broms das Filtrat durch Salzsäure vom überschüssigen Silber, verdampft die Lösung, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht hat, zur Trockne, mengt diesen kleinen Rückstand mit dem grossen A. und dem kleineren B. gleichmässig und benutzt die Salzmasse zur Bestimmung der in äusserst geringer Menge vorhandenen Bestandtheile (Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Oxyde anderer Schwermetalle, Borsäure, Fluor etc.), sofern die qualitative Analyse einen dieser Körper in bestimmbarer Menge nachgewiesen haben sollte. In Betreff des Caesions, Rubidions und Thalliumoxyds wird eine genaue quantitative Bestimmung wohl kaum möglich sein, wenn man nur den Inhalt eines Schwefelsäureballons abgedampft hat. Das Thallium fällt als Thallium-Platinchlorid mit Kalium-, Caesium- und Rubidium-Platinchlorid nieder. Nach einigen (6 bis 8) Auskochungen des aus concentrirter Lösung gefällten, feinpulverigen Platinniederschlages mit kleinen Wassermengen, ist der Rückstand, nachdem man ihn durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt hat, wie auf Caesium und Rubidium, so auch auf Thallium zu prüfen*).

9. Bestimmung des Ammons.

Zur Bestimmung des Ammons bediene ich mich in der Regel folgender Methode:

Etwa 2000 Grm. Wasser werden unter Zusatz einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit grösster Sorgfalt in einer tubulirten Retorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mittelst eines Trichterrohres wird alsdann eine gemessene Quantität frisch bereiteter Natronlauge zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft ist. Die sämmtlichen entweichenden Dämpfe leitet man am besten durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einer tubulirten Vorlage auf, die ein wenig mit einer kleinen gemessenen Menge Salzsäure angesäuertes Wasser enthält und deren Tubulus mit einem etwas Wasser enthaltenden Uförmigen Rohre verbunden ist. Den in den Flüssigkeiten der Vorlagen enthaltenen Salmiak führt man alsdann durch Abdampfen mit einer gemessenen Menge Platinchlorid in Ammonium-Platinchlorid über (§. 99. 2). Nachdem dieser Versuch beendigt ist, stellt man einen Gegenversuch mit denselben

*) R. Böttger fand auf diese Weise Thallium in dem durch Abdampfen der Nauheimer Mutterlauge gewonnenen Salze. — Fällt man den mit 80 Proc. Weingeist bereiteten Auszug dieses Salzes mit unzureichendem Platinchlorid, so erhält man Caesium- und Rubidium enthaltendes Kalium-Platinchlorid, während der alsdann bereitete wässerige Auszug des Salzes — auf gleiche Art behandelt — Thallium enthaltendes Kalium-Platinchlorid liefert (Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863).

Mengen Salzsäure, Platinchlorid und Weingeist an. Zieht man die kleine Menge Platinsalmiak, welche derselbe geliefert hat, ab von der erst erhaltenen, so ergibt sich die Menge, welche aus dem Wasser stammt, mit grosser Genauigkeit.

Statt dieser Methode kann man sich auch der einfacheren bedienen, welche Boussingault*) vorgeschlagen und mit bestem Erfolge angewandt hat. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man erhitzt in einer Destillirblase eine grössere Menge (etwa 10 Liter) des Wassers, bis ungefähr $^2/_5$ übergegangen sind (bei salinischen Wassern muss jedenfalls etwas Natronlauge oder Kalkmilch zugegeben werden, wenn man sicher sein will, das Ammon im Destillate zu erhalten). Dieses Destillat bringt man nunmehr in einen Glaskolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, und destillirt $^1/_5$ ab. Das darin enthaltene Ammon bestimmt man, indem man 5 oder 10 CC. einer sehr verdünnten Schwefelsäure zufügt und deren Ueberschuss durch eine Natronlauge abstumpft, von der 5 CC. 1 CC. der Schwefelsäure neutralisiren (vergl. §. 99. 3.). Man destillirt jetzt ein zweites $^1/_5$ ab und untersucht dasselbe auf gleiche Art. In der Regel enthält schon die erste Portion alles Ammon.

10. Bestimmung der Salpetersäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers unter Zusatz überschüssigen reinen kohlensauren Natrons ein, filtrirt den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt die Lösung zur Trockne, mischt den Rückstand gleichmässig, wägt ihn und bestimmt in abgewogenen Theilen desselben die Salpetersäure nach §. 149. d. β. (S. 426) oder e (S. 429). Letztere Methode ist bei Anwesenheit organischer Substanzen ersterer vorzuziehen.

11. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht eine grössere Menge des beim Eindampfen des Wassers entstehenden Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den in der Regel entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann neutrales essigsaures Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches, nach Mulder, veränderliche Mengen von Ammon enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd bei einer Bestimmung nach vorhergegangenem Trocknen bei 140° C., 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammon versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulich grüner Niederschlag,

*) Compt. rend. 36. 814; Pharm. Centralbl. 1853. 369.

so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° C. getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's 74,12 Procent Kupferoxyd enthält*).

12. Entdeckung und Bestimmung anderweitiger nicht flüchtiger organischer Materien.

Fast alle Mineralwasser enthalten solche, wenn auch nur in Spuren. Die Art derselben ist verschieden. Manche sind von harzartiger Natur, gehen dann in die Alkohollösung des Mineralwasserrückstandes über und scheiden sich aus, wenn man diese, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, abdestillirt. Sind sie anwesend, so kann eine etwaige quantitative Bestimmung derselben bei Gelegenheit der Jod- und Brombestimmung (s. §. 209. 8) ausgeführt werden**). — Eine andere Classe von organischen Materien löst sich nicht in Weingeist, kommt aber in Lösung, wenn man den Mineralwasserrückstand mit Wasser kocht. Will man die Menge dieser organischen Stoffe, die gewöhnlich — in Ermangelung genauerer Kenntniss ihrer Natur — als Extractivstoffe bezeichnet werden, dem Gewichte nach bestimmen, so verdampft man den Wasserauszug des mit Alkohol erschöpften Mineralwasserrückstandes mit kohlensaurem Natron zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung und trocknet den Rückstand scharf (bei 140° C.), bis er keine Gewichtsverminderung mehr zeigt. Alsdann glüht man ihn gelinde, bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem getrockneten und dem geglühten Rückstande gibt die Menge des Extractivstoffs jedoch nur mit geringer Genauigkeit an.

Zuweilen sind auch in dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Mineralwasserrückstande noch geringe Mengen von organischen Materien enthalten; wollte man aber versuchen, solche aus der Gewichtsabnahme des scharf getrockneten Rückstandes beim Glühen zu bestimmen, so würde man ein ganz unrichtiges Resultat erhalten, da unter diesen Umständen — um nur eine Fehlerquelle zu nennen — die kohlensaure Magnesia ihre Kohlensäure verliert.

13. Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.

Bei Untersuchung der Mineralquellen zu Brückenau in Baiern fand Scherer***) darin auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorkommen, welches zuvor in Mineralwassern nicht beobachtet worden war. Bald nachher wies ich die gleichen Säuren, wenn

*) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergibt die Arbeit Mulder's, Journ. f. prakt. Chem. 32. 321.

**) Ich bemerke aber, dass dies nur dann zulässig, wenn der verwendete Alkohol ganz rein gewesen ist, und wenn die Möglichkeit nicht vorgelegen hat, dass aus Körken oder Kautschukpfropfen organische Stoffe aufgenommen wurden.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 257.

auch nur in Spuren, im Weilbacher Schwefelwasser nach*). Soll ein Mineralwasser auf solche geprüft werden, so muss es in ganz frischem Zustande verwendet werden, da sonst die fraglichen Säuren Producte eines nachträglich stattgehabten Umsetzungsprocesses sein können. Das Verfahren, welches Scherer zur Bestimmung der Säuren anwandte, war das folgende.

Eine grössere Menge des Mineralwassers, welchem, sofern es kein doppelt-kohlensaures Alkali enthält, kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen ist, wird verdampft, und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. Die concentrirte Mutterlauge säuert man mit Schwefelsäure vorsichtig an und fällt das Chlor mittelst schwefelsauren Silberoxyds in der Art aus, dass eher eine Spur Chlor als Silber vorwaltet. Das Filtrat destillirt man, so lange die übergehende Flüssigkeit sauer reagirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, entfernt einen etwaigen Barytüberschuss durch Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in gewogener Schale zur Trockne, trocknet bei 100° C. und wägt die Gesammtmenge der Barytsalze. Man extrahirt den Rückstand mit warmem Weingeist. Der ameisensaure Baryt bleibt dabei ungelöst; nachdem er getrocknet und gewogen ist, prüft man ihn mittelst Silberlösung und mit Quecksilberchlorid**). Die weingeistige Lösung der übrigen Barytverbindungen verdampft man in gelinder Wärme, nimmt den grössten Theil des Rückstandes mit viel Wasser auf und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd den Baryt vorsichtig aus. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt man unter dem Exsiccator verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge Silbersalz angeschossen ist, nimmt man dasselbe aus der Flüssigkeit heraus, trocknet es über Schwefelsäure und verwendet es zur Aequivalentbestimmung. Dann lässt man auch den Rest der Silberlösung eintrocknen, presst zwischen Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und analysirt.

Andererseits bestimmt man zur Controle in einem andern Theil der in Weingeist gelöst gewesenen Barytsalze die Barytmenge durch Schwefelsäure. Hierbei gibt sich dann auch der eigenthümliche Geruch der flüchtigen fetten Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu erkennen; auch lassen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt genug war und einige Zeit ruhig gestanden hatte, an deren Oberfläche unter dem Mikroskope zuweilen deutliche fettige Tröpfchen erkennen.

14. Untersuchung der Quellengase.

§. 210.

Sollen endlich die an der Quelle aufgefangenen und in Röhren eingeschlossenen Gasarten untersucht werden, seien es die durch Kochen aus dem Wasser ausgetriebenen (§. 208. 10. a oder b), seien es die

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 15.

**) Ich mache darauf aufmerksam, dass dem ameisensauren Baryt salpetersaures Baryt beigemengt sein kann.

frei aus der Quellle sich entwickelnden (§. 208. 11), so füllt man eine graduirte Röhre von der Einrichtung, welche S. 26 beschrieben und in Fig. 3 abgebildet ist, mit Quecksilber*), nachdem man sie vorher innen mit einem Wassertropfen befeuchtet hat, taucht die das Gas enthaltende Glasröhre in der Quecksilberwanne unter, bricht die Spitze ab und lässt das Gas durch geeignetes Neigen in die Röhre steigen. Nachdem man das Gasvolumen genau und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes abgelesen hat, schiebt man eine an einen Platindraht angeschmolzene, mit Wasser befeuchtete Kugel von Kalihydrat ein**), welches ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält, und trägt Sorge, dass das andere Ende des Drahtes nicht über die Oberfläche des Quecksilbers herausragt, weil sonst längs dem Drahte, welcher vom Quecksilber nicht benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Wenn das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, ersetzt man die feuchte Kalikugel durch eine andere, und zuletzt, wenn keine Absorption mehr erfolgt, durch eine trockne, nimmt auch diese nach einer Stunde heraus und liest dann ab. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure und, sofern solches vorhanden war, Schwefelwasserstoffgas (dessen Menge bereits bestimmt worden ist, aber erforderlichenfalls auch bestimmt werden kann, indem man das in der Kalikugel enthaltene Schwefelkalium nach S. 418. B. a. ermittelt).

Der Gasrückstand besteht in der Regel nur aus Sauerstoffgas und Stickgas und kann dann genau so untersucht werden, wie es bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird. Vermuthet man darin Sumpfgas, so nimmt man zunächst das Sauerstoffgas weg.

Es geschieht am besten mit Hülfe einer an einen Platindraht befestigten Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist und welche man erforderlichenfalls nach längerer Zeit durch eine zweite ersetzt. Auch nach dieser Operation trocknet man das Gas mittelst einer Kalihydratkugel (Bunsen). Die Zusammensetzung des Gasrückstandes, welcher entweder nur Stickgas oder Stickgas + Grubengas zu sein pflegt, wird nunmehr ermittelt, indem man denselben ganz oder theilweise in ein Eudiometer (S. 26, Fig. 2) bringt, ihn — zur Vermeidung von Salpetersäurebildung — mit 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff mischt, und versucht das Gasgemenge zu verpuffen. Gelingt dies nicht, so fügt man so viel elektrolytisch entwickeltes Knallgas hinzu, bis die Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist, lässt schliesslich die erzeugte Kohlensäure wieder absorbiren, berechnet daraus das Grubengas und findet aus des Differenz das Stickgas. — Ich gehe

*) Siehe Seite 591, Anmerkung.

**) Solche Kugeln stellt man dar, indem man geschmolzenes krystallisirtes Kalihydrat in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Mm. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende des Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest. Den angeschmolzenen Hals kann man mit einem Messer entfernen.

hier auf die Einzelnheiten des Verfahrens nicht näher ein, da sie aufs Vollkommenste und Beste in Bunsen's „gasometrischen Methoden" beschrieben sind, welches treffliche Werk Keinem fehlen darf, der sich mit Gasanalysen beschäftigen will.

Um festzustellen, ob überhaupt in dem nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs gebliebenen Gasrückstande Kohlenwasserstoffgas zugegen ist, und eventuell auch zu dessen Bestimmung, habe ich mich öfters mit gutem Erfolge auch des folgenden Verfahrens bedient. Man schiebt den einen Schenkel einer engen Uförmigen Glasröhre in den Cylinder, in welchem der Gasrückstand enthalten und über Wasser abgesperrt ist, während man den andern Schenkel mit einem Stückchen Kautschukschlauch verbindet und dieses mit einem Quetschhahn abschliesst.

Man stellt jetzt einen Apparat her, welcher aus folgenden Theilen besteht:

Einem kleinen Uförmigen Rohr, welches etwas Kalilauge enthält und nach aussen mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen endigt, welches ein kleines Stück mit einer Schraubklemme geschlossenen Kautschukschlauches trägt. Dasselbe ist auf der andern Seite verbunden mit einem zweiten, mit Natronkalk gefüllten kleinen Uförmigen Rohre; nun folgt ein 2 Decimeter langes Stück einer dünnen Verbrennungsröhre, welche mit in Sauerstoffgas ausgeglühten und hierdurch stark oxydirten feinen Kupferdrehspänen in der Mitte, auf eine Strecke von etwa 8 Centimeter, ziemlich dicht gefüllt ist. Dieses ist verbunden mit einem etwas grösseren Uförmigen Rohr, in welchem etwas Barytwasser enthalten ist, dann folgt ein Kalihydratrohr und endlich ein Aspirator. Nachdem man dessen Hahn geöffnet und sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, erhitzt man die Kupferdrehspäne mittelst zweier Gaslampen zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und lässt 5 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Derselbe darf das Barytwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies doch der Fall, so erneuert man das Barytwasser nach dem ersten Ausglühen und wiederholt den Versuch. Bleibt das Barytwasser klar, so verbindet man mittelst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quetschhahn geschlossenen und den mit der Klemme versehenen Kautschukschlauch. Da ersterer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenkelröhre abschliesst, noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr durch den Apparat. Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig und lässt so das Gas des Glascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge ist in der Regel so gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röhre bleibt. Nachdem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etwas Wasser eintreten und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn das Wasser eben in das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man schliesst jetzt die Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahn weg und lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet, hinlänglich lange

Zeit einen ganz langsamen Luftstrom über das glühende Kupferoxyd gehen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit. Enthielt dasselbe Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Barytwasser durch kohlensauren Baryt, und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich der kohlensaure Baryt und somit auch die Menge des Sumpfgases quantitativ bestimmen.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit eines fixen kohlensauren Alkalis bedingt werden.

§. 211.

I. In einem Mineralwasser, welches kohlensaures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiasalz enthalten sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensaure Salze zu betrachten, wenngleich beim Kochen des Wassers nicht alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird. Es fällt daher die besondere Bestimmung von beim Kochen gelöst bleibendem Kalk weg. — Im Uebrigen kann man die Bestimmungen nach §. 209 ausführen. Bei einer besonderen Bestimmung der Alkalien (nach Seite 689 unten) säuere man immer erst das Wasser an und entferne die Kohlensäure durch Erhitzen, bevor man (nach Zusatz einer der Schwefelsäure entsprechenden Menge Chlorbaryum) mit Kalkmilch kocht.

II. Ist das Wasser so verdünnt, dass man dasselbe, um Chlor und Schwefelsäure bestimmen zu können, stark eindampfen muss, so kann ich auch das folgende Verfahren sehr empfehlen.

1. Bestimmung des Chlors, des Eisenoxyduls, (Manganoxyduls), des Kalks und der Magnesia.

Man verdampft das Wasser mehrerer gewogener Flaschen (etwa 3000 Grm.) in einer Porzellanschale auf ein Fünftel. Die Flaschen spült man aus und dampft das Waschwasser mit ein. Ob beim Ausspülen ein etwaiger Eisenoxydniederschlag ganz aus den Flaschen geht oder nicht, ist gleichgültig. Das eingeengte Wasser filtrirt man durch ein mit etwas Salpetersäure und Wasser vollkommen ausgewaschenes Filter und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aufs Beste aus.

a. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt das niederfallende Chlorsilber wie üblich. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Salzsäure vom Silberüberschuss, dampft das Filtrat ein und fällt daraus etwaige

Spuren von Kalk und die nie fehlende kleine Menge von Magnesia durch oxalsaures Ammon und phosphorsaures Natron. (Die Niederschläge werden zusammen mit den Hauptmengen geglüht und gewogen.)

b. Den Niederschlag sammt dem in den Flaschen gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure und verfährt mit der Lösung nach der in §. 209. 4. angegebenen Methode.

2. Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkaliën.

Man verdampft den Inhalt einiger gewogener Flaschen in einer Porzellanschale, behandelt die Flaschen mit Salzsäure, um etwa abgesetztes Eisenoxyd etc. zu lösen und bringt diese Lösung zu der anderen. Die hierdurch sauer gewordene Flüssigkeit bringt man zuletzt in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft nochmals zur Trockne, befeuchtet wiederum mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Das Filtrat fällt man, unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses, mit etwas Chlorbaryum und filtrirt den schwefelsauren Baryt ab.

Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt so lange vorsichtig reine Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man erhitzt, filtrirt, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, bis alle Ammonsalze verjagt sind, nimmt mit wenig Wasser auf, fällt nochmals mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft, wägt die nun reinen Chloralkalimetalle und trennt Kali und Natron nach §. 152.

Die Quantität des kohlensauren Alkalis ergibt sich — wenn sorgfältig gearbeitet worden ist — indirect bei der Berechnung mit vollkommener Genauigkeit. Von directen Bestimmungsmethoden will ich noch folgende mittheilen:

a. Man kocht 300 bis 400 Grm. des Wassers längere Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man genau, theilt das Ganze in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure auf die gewöhnliche Art. — Die andere Hälfte versetzt man mit reiner Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, dampft ab, glüht den trocknen Rückstand gelinde, nimmt ihn mit Wasser auf, filtrirt und bestimmt auch in dieser Lösung den Gehalt an Chlor. Es leuchtet ein, dass man bei dieser

zweiten Bestimmung mehr bekommen muss als bei der ersten, und zwar entspricht je 1 Aeq. mehrerhaltenes Chlor einem Aequivalent an Alkali gebunden gewesener Kohlensäure. Diese Bestimmung liefert jedoch etwas zu viel, weil in dem ursprünglichen Filtrate sich stets etwas kohlensaure Magnesia und eine Spur kohlensaurer Kalk befinden. Will man diesen Fehler corrigiren, so muss man die kleine Quantität der alkalischen Erden bestimmen, welche als Chlormetalle mit in der durch Silbersolution gefällten Lösung waren, und eine ihnen äquivalente Menge Chlor von dem als Differenz Gefundenen abziehen. — Man darf das kohlensaure Natron nicht dadurch in Chlornatrium überführen, dass man die Lösung mit Chlorammonium abdampft; denn durch den Salmiaküberschuss würde das vorhandene schwefelsaure Alkali zerlegt, und somit mehr Chlor gefunden werden, als dem kohlensauren Alkali entspricht.

b. Man verfährt anfangs wie in a., verwendet aber zweckmässig eine etwa doppelt so grosse Wassermenge. Das mit den Waschwassern gemischte Filtrat theilt man ebenfalls in zwei gleiche oder wenigstens ihrer Menge nach bekannte Theile. Den einen concentrirt man stark und bestimmt das darin enthaltene kohlensaure Alkali (sammt der darin vorkommenden Spur von Kalk und der geringen Menge von Magnesia) maassanalytisch nach §. 220; den anderen benutzt man, um darin die Spur vorhandenen Kalks und die Magnesia zu bestimmen und so das zuvor alkalimetrisch gefundene Resultat berichtigen zu können, denn der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia wirken ja auf Säuren in gleicher Weise neutralisirend, wie eine äquivalente Menge kohlensauren Natrons.

Bemerkungen zur Analyse der Schwefelwasser.

§. 212.

Es ist bereits oben (§. 208. 8.) auseinandergesetzt worden, in wie verschiedener Weise der Schwefel in Schwefelwassern vorkommen kann, auch habe ich angegeben, welche Methoden am besten gewählt werden, um den freien, sowie den mit Schwefelmetall zu Sulfosalz verbundenen Schwefelwasserstoff zu ermitteln, ferner wie der in Form von Einfach- oder Zweifach-Schwefelmetall vorkommende Schwefel und endlich wie etwa anwesende unterschweflige Säure am besten bestimmt werde.

Ich halte es für zweckmässig, noch einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen, die von mir und Anderen gemacht worden sind.

1. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann nicht nach der gewöhnlichen Weise geschehen, da der Schwefelwasserstoff unausgesetzt durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und somit grosse Fehler veranlasst. Man vollführt sie nach §. 167. (233).

2. Die Gesammtmenge des Schwefels, sowohl des an Sauerstoff, wie des an Wasserstoff oder Metall gebundenen, bestimmt man

zur Controle, indem man in eine gemessene Wassermenge luftfreies Chlorgas einleitet und die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt.

3. Was das Verhalten der hier zu besprechenden Wasser betrifft, so ist es bei solchen, welche freien Schwefelwasserstoff enthalten, natürlicherweise anders als bei denen, welche vorzugsweise Schwefelmetalle oder Sulfosalze enthalten (hepatische Wasser). Als Beispiel der ersten Art führe ich das Weilbacher Wasser an, welches fast allen nicht an Sauerstoff gebundenen Schwefel in der Form von freiem Schwefelwasserstoff enthält. Es riecht stark nach diesem Gase, entbindet mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff beim Schütteln in halb gefüllter Flasche, verliert beim Durchleiten von Wasserstoff den Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig. In einer Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt, bildet sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welcher sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verliert, so dass das Wasser so klar wird als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er sich zu Schwefelsäure oxydirt.

Als Beispiel der zweiten Art mag das von Simmler*) untersuchte Stachelberger Wasser dienen. Es riecht wenig, im Winter fast nicht nach Schwefelwasserstoff, rothes Lackmuspapier wird im Verlauf einer Minute vollständig gebläut, Curcumapapier dagegen wird nicht verändert, Manganchlorür bewirkt einen fleischrothen, Eisenvitriol einen schwarzen Niederschlag, Nitroprussidnatrium färbt rothviolett. Füllt man eine Flasche mit dem Wasser, so beginnt es bald sich leicht zu trüben; allein schon nach fünf Minuten ist die Trübung verschwunden und die Flüssigkeit hat jetzt einen deutlichen Stich ins Gelbe, bei weiterem Luftzutritt wiederholt sich Trübung und Klärung, das Wasser wird durch gebildetes Bisulfuret tiefgelb. Bei vollständigem Luftzutritt bildet sich nun ein starker Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig unterschwefligsaures Natron entsteht.

Der Grund der Verschiedenheit beider Arten von Schwefelwasser tritt sogleich hervor, wenn man das Verhältniss des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zur freien Kohlensäure ins Auge fasst. So wird dasselbe beim Weilbacher Wasser ausgedrückt durch 1 : 24, beim Stachelberger 1 : 2. Würde in letzteres eine Kohlensäureeinströmung erfolgen, so verwandelte sich das hepatische Wasser in ein vorzugsweise freies Schwefelwasserstoffgas enthaltendes, denn Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelt-kohlensaurem Natron auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensaures Natron enthaltenden

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 1.

Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein. — Auch die Temperatur ist hierbei von nicht unbeträchtlichem Einfluss; so kann z. B. in der Kälte doppelt-kohlensaures Natron neben Schwefelnatrium existiren, während sich in höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einfach-kohlensaures Natron bildet. — Schwefelwasser, welche kein doppelt-kohlensaures Alkali enthalten, also beim Kochen keine alkalische Reaction annehmen, sind als einfache Lösungen von Schwefelwasserstoff zu betrachten, so z. B. das von A. und H. Strecker*) untersuchte Schwefelwasser von Sandefjord.

2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 213.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da jene mit der Entwickelung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsäusserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht leugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsresultate erhalten werden können.

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es ist aber nicht zu erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 175.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich die Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe, mit deren Analyse ich eben fertig geworden bin.

Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe.

a. Directe Ergebnisse der Analyse.

Die Zahlen drücken das Mittel von zwei oder drei wohl übereinstimmenden Versuchen aus und geben die in 1000 Grammen Wasser enthaltenen Bestandtheile in Grammen an.

1.	Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammen		28,97763	p. m.
2.	Brom und Jod.			
	a. Brom		0,002486	p. m.
	entsprechend Bromsilber		0,00584	
	b. Jod		0,0000285	p. m.
	entsprechend Jodsilber		0,000053.	
3.	Chlor.			
	Chlor-, Brom-, Jodsilber		28,97763	p. m.
	Davon geht ab:			
	Bromsilber	0,00584		
	Jodsilber	0,00005	0,00589	
		Rest: Chlorsilber	28,97174.	
	entsprechend Chlor		7,16264	p. m.
4.	Schwefelsäure		0,01796	p. m.
5.	Kohlensäure im Ganzen		3,32925	p. m.
6.	Kieselsäure		0,02635	p. m.
7.	Eisenoxydul		0,01438	p. m.
8.	Kalk und Strontian zusammen als Carbonate . .		2,15885	p. m.
9.	Magnesia im Ganzen		0,32129	p. m.
10.	Beim Kochen des Wassers gelöst bleibender Kalk und Strontian*) als Carbonate		0,64633.	
11.	Beim Kochen niederfallender Kalk.			
	Gesammtkalk + Strontian als Carbonate . .		2,15885	p. m.
	Beim Kochen gelöst bleibender Kalk und Strontian als Carbonate		0,64633	
		Der Rest =	1,51252	
	gibt die Menge des beim Kochen niederfallenden Kalks an, entsprechend Kalk		0,84701	p. m.
12.	Bestimmung des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks.			

*) Aller Strontian blieb gelöst.

	Summe des gelöst bleibenden Kalks und Strontians als Carbonate	0,64633 p. m.
	Hiervon geht ab die Menge des Strontians (s. 13), welche berechnet auf kohlensauren Strontian beträgt	0,01428 p. m.
	Rest =	0,63205 p. m.
	entsprechend Kalk	0,35395 p. m.
13.	Baryt, Strontian und Manganoxydul.	
	a. Baryt	0,00066 p. m.
	b. Strontian	0,01002 p. m.
	c. Manganoxydul	0,00094 p. m.
14.	Phosphorsäure	0,00043 p. m.
15.	Lithion	0,00764 p. m.
	entsprechend Chlorlithium	0,02163 p. m.
16.	Chlornatrium + Chlorkalium + Chlorlithium .	10,22880 p. m.
17.	Kali	0,21876 p. m.
	entsprechend Chlorkalium	0,34627 p. m.
18.	Natron.	
	Summe des Chlornatriums, Chlorkaliums und Chlorlithiums	10,22880 p. m.
	Davon geht ab:	
	Chlorkalium 0,34627	
	Chlorlithium 0,02163	0,36790 p. m.
	Rest: Chlornatrium	9,86090 p. m.
	entsprechend Natron	5,22899 p. m.
19.	Ammoniumoxyd	0,010655 p. m.
20.	Gesammtmenge der fixen Bestandtheile	13,18438 p. m.
21.	Specifisches Gewicht: 1,01140 bei 19,5° C.	

Die übrigen Bestandtheile als: Caesion, Rubidion, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Borsäure, Fluor, Salpetersäure, flüchtige organische Säuren, nichtflüchtige organische Stoffe, Stickgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff waren nur in unbestimmbaren Spuren vorhanden.

b. Berechnung.

a.	Schwefelsaurer Baryt.	
	Baryt ist vorhanden (13)	0,00066 p. m.
	bindend Schwefelsäure	0,00034 p. m.
	zu schwefelsaurem Baryt	0,00100 p. m.
b.	Schwefelsaurer Strontian.	
	Strontian ist vorhanden (13)	0,01002 p. m.
	bindend Schwefelsäure	0,00774 p. m.
	zu schwefelsaurem Strontian	0,01776 p. m.
c.	Schwefelsaurer Kalk.	
	Schwefelsäure ist vorhanden (4)	0,01796 p. m.

Davon ist gebunden:

an Baryt 0,00034
an Strontian 0,00774 0,00808 p. m.

Rest 0,00988 p. m.
bindend Kalk 0,00692 p. m.

zu schwefelsaurem Kalk 0,01680 p. m.

d. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (2) 0,002486 p. m.
bindend Magnesium 0,000373 p. m.

zu Brommagnesium 0,002859 p. m.

e. Jodmagnesium.

Jod ist vorhanden (2) 0,0000285 p.m.
bindend Magnesium 0,0000027 p.m.

zu Jodmagnesium 0,0000312 p.m.

f. Chlorcalcium.

Kalk im gekochten Wasser ist vorhanden (12) 0,35395 p. m.
Hiervon ist gebunden an Schwefelsäure (c) 0,00692 p. m.

Rest 0,34703 p. m.
entsprechend Calcium 0,24788 p. m.
bindend Chlor 0,43949 p. m.

zu Chlorcalcium 0,68737 p. m.

g. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden (17) 0,21876 p. m.
entsprechend Kalium 0,18161 p. m.
bindend Chlor 0,16466 p. m.

zu Chlorkalium 0,34627 p. m.

h. Chlorlithium.

Lithion ist vorhanden (15) 0,00764 p. m.
entsprechend Lithium 0,00356 p. m.
bindend Chlor 0,01807 p. m.

zu Chlorlithium 0,02163 p. m.

i. Chlorammonium.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (19) 0,01065 p. m.
entsprechend Ammonium 0,00737 p. m.
bindend Chlor 0,01452 p. m.

zu Chlorammonium 0,02189 p. m.

k. Chlornatrium.

Natron ist vorhanden (18) 5,22899 p. m.
entsprechend Natrium 3,87957 p. m.
bindend Chlor 5,98133 p. m.

zu Chlornatrium 9,86090 p. m.

l. Chlormagnesium.

Chlor ist vorhanden (3)		7,16264	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Calcium	0,43949		
„ Kalium	0,16466		
„ Lithium	0,01807		
„ Ammonium	0,01452		
„ Natrium	5,98133	6,61807	
Rest		0,54457	p. m.
welcher bindet Magnesium		0,18429	p. m.
zu Chlormagnesium . .		0,72886	p. m.

m. Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsäure ist vorhanden (14) . . .	0,00043	p. m.
bindend Kalk (3 Aeq.)	0,00051	p. m.
zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,00094	p. m.

n. Kohlensaurer Kalk.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist enthalten Kalk (11) . . .	0,84701	p. m.
Davon ist gebunden an Phosphorsäure (m) .	0,00051	p. m.
Rest	0,84650	p. m.
bindend Kohlensäure	0,66511	p. m.
zu einfach-kohlensaurem Kalk	1,51161	p. m.

o. Kohlensaure Magnesia.

Gesammtmenge der Magnesia (9)		0,32129	p. m.
entsprechend Magnesium		0,19277	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Brom (d)	0,000373		
„ Jod (e)	0,000003		
„ Chlor (l)	0,184290	0,18467	p. m.
Rest		0,00810	p. m.
entsprechend Magnesia		0,01350	p. m
bindend Kohlensäure		0,01485	p. m.
zu einfach-kohlensaurer Magnesia		0,02835	p. m.

p. Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,01438	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00879	p. m.
zu einfach-kohlensaurem Eisenoxydul	0,02317	p. m.

q. Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden (18)	0,00094	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00058	p. m.
zu einfach-kohlensaurem Manganoxydul	0,00152	p. m.

r. Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden (6)		0,02635	p. m.

s. Freie Kohlensäure.

Kohlensäure im Ganzen ist vorhanden nach (5)		3,32925	p. m.
Hiervon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:			
an Kalk (n)	0,66511		
„ Magnesia (o)	0,01485		
„ Eisenoxydul (p)	0,00879		
„ Manganoxydul (q)	0,00058	0,68933	p. m.
	Rest	2,63992	p. m.
Hiervon ist mit einfach-kohlensauren Salzen zu doppelt-kohlensauren verbunden		0,68933	p. m.
	Rest: völlig freie Kohlensäure	1,95059	p. m.

c. Vergleichung der direct gefundenen fixen Bestandtheile mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.

Die Einzelbestimmungen ergaben:

Schwefelsauren Baryt	0,00100	p. m.
„ Strontian	0,01776	p. m.
„ Kalk	0,01680	p. m.
Brommagnesium	0,00286	p. m.
Jodmagnesium	0,00003	p. m.
Chlorcalcium	0,68737	p. m.
Chlorkalium	0,34627	p. m.
Chlorlithium	0,02163	p. m.
Chlorammonium	0,02189	p. m.
Chlornatrium	9,86090	p. m.
Chlormagnesium	0,72886	p. m.
Phosphorsauren Kalk	0,00094	p. m.
Kohlensauren Kalk	1,51161	p. m.
Kohlensaure Magnesia	0,02835	p. m.
Eisenoxyd*)	0,01598	p. m.
Manganoxyduloxyd*)	0,00101	p. m.
Kieselsäure	0,02635	p. m.
	13,28961	p. m.
Der bei 180° getrocknete Rückstand betrug	13,18438	p. m.

Eine genaue Uebereinstimmung dieser Zahlen kann, namentlich bei einem Wasser wie dem in Rede stehenden, nicht erwartet werden; würde sie stattfinden, so liesse dies auf eine fehlerhafte Analyse

*) Diese Körper sind hier in dem Zustande aufgeführt, in welchem sie sich in dem bei 180° C. getrockneten Rückstande befinden.

schliessen. Die Ursachen der Differenz liegen auf der Hand, lassen sich aber nur kleinstentheils in genauen Zahlen ausdrücken. Zunächst setzt sich das Chlorammonium beim Eindampfen mit kohlensaurem Kalk um, es entsteht Chlorcalcium, es entweicht kohlensaures Ammon, — sodann werden Chlormagnesium, Brommagnesium und Jodmagnesium unter Abgabe eines Theiles der entsprechenden Wasserstoffsäuren basisch, — ferner treibt Kieselsäure beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen Kohlensäure aus, auch ist die kohlensaure Magnesia im Rückstande nicht als neutrales Salz, sondern als basisches, indem ein Theil Kohlensäure durch Wasser deplacirt wird. Man erkennt, dass alle diese Ursachen nach einer Richtung wirken, d. h. veranlassen, dass die Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile höher ausfallen muss, als der unmittelbar gefundene Abdampfungsrückstand.

Eine genauere Controle erhält man, wenn man den Abdampfungsrückstand mit Schwefelsäure behandelt (Seite 687) und den Rückstand der schwefelsauren Salze (das Eisen ist als Oxyd vorhanden) mit der Zahl vergleicht, welche man erhält, wenn man die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Mangans auf neutrale schwefelsaure Salze berechnet und zu ihrer Summe Eisenoxyd, Kieselsäure und Phosphorsäure (als HO, PO_5) zuzählt. Das Ammonsalz bleibt bei der Addition weg.

d. Zusammenstellung.

Die Zusammenstellung macht man am besten in zweifacher Art, indem man einmal angibt, wie viel in 1000 Gewichtstheilen Wasser Theile der Bestandtheile enthalten sind, und ferner wie viel ein Pfund Wasser Bestandtheile, in Granen ausgedrückt, enthält (1 Pfund = 7680 Gran).

Die Rubriken, unter welche man die einzelnen Bestandtheile zweckmässig bringt, sind folgende:

A. Fixe Bestandtheile.

a. In wägbarer Menge vorhandene;

b. in unwägbarer Menge vorhandene.

Bei der Aufführung der kohlensauren Salze kann man mit Recht zweifelhaft sein, ob man sie als neutrale Verbindungen berechnen und die mehr vorhandene Kohlensäure theils als halbgebundene (mit Carbonaten zu Bicarbonaten vereinigte), theils als freie aufführen, oder ob man sie geradezu als Bicarbonate berechnen soll, in welchem Falle der Ueberschuss an Kohlensäure als freie zu bezeichnen ist. Man wählt bald den einen, bald den anderen Weg der Darstellung, am häufigsten aber den ersteren. Ich pflege bei den von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen die Zusammenstellung sowohl nach der einen als nach der andern Art zu geben, um die Vergleichung der Resultate mit denen ähnlicher Quellen zu erleichtern.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man ausserdem auch auf Volumina (bei der ersten Zusammenstellung Cubikcentimeter, bei der zweiten Cubikzolle [1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll]) zu berechnen, und zwar legt man dabei die Temperatur der Quelle zu Grund.

Als ähnlich ausgeführte Beispiele der Berechnung und Controlirung der Resultate führe ich an:

1. Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden (salinische Therme).
2. Analyse der Mineralquellen zu Ems (alkalische Thermen).
3. Analyse der Quellen zu Schlangenbad (Thermen mit äusserst geringem Gehalte an gelösten Bestandtheilen).
4. Analyse der Mineralquellen zu Langenschwalbach (kohlensäurereiche alkalische Eisenquellen).
5. Analyse der Schwefelquelle zu Weilbach (kaltes Schwefelwasserstoffwasser).
6. Analyse der Mineralquelle zu Geilnau (alkalischer, eisenhaltiger, sehr kohlensäurereicher Säuerling).
7. Analyse der neuen Natronquelle zu Weilbach (alkalische, lithionreiche Quelle).

Alle diese Abhandlungen finden sich sowohl in einem besonderen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1850 bis 1857 in einzelnen Heften erschienenen Werkchen „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, von Prof. Dr. R. Fresenius", als auch in den Jahrbüchern des nassauischen naturhistorischen Vereins, Band 6 bis 12. Nro. 4 bis 6 finden sich auch in dem Journal für praktische Chemie, Bd. 64. 70. 72.

In den unter 1. und 2. angeführten Abhandlungen finden sich auch die Methoden genau beschrieben, nach welchen die schlammigen Ocker- und festen Sinterabsätze dieser Quellen untersucht worden sind.

Die von mir ausgeführten Analysen der Homburger Mineralquellen (kohlensäurereiche, eisenhaltige, stark salinische Wasser) sind ebenfalls in einzelnen Heftchen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden, die der Mineralquellen zu Wildungen (kohlensäurereiche, mehr oder weniger alkalische, eisenhaltige, sehr viel doppelt-kohlensaure alkalische Erden enthaltende Quellen) bei Mittler in Arolsen erschienen.

II.

Analysen solcher technischen Producte und Mineralien, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.

1. Bestimmung des Gehaltes an freier Säure (Acidimetrie).

A. Ermittelung aus dem specifischen Gewichte.

§. 214.

Da man durch Versuche und auf sie gegründete Tabellen die Beziehungen zwischen dem Gehalt und dem specifischen Gewichte der Säuren, beziehungsweise ihrer wässerigen Lösungen, kennt, so genügt die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben häufig zur Ermittelung ihres Gehaltes. Man hat hierbei nur zu beachten, dass die zu prüfenden Säuren frei, oder wenigstens fast ganz frei sein müssen von anderweitigen gelösten Substanzen. Da nun die meisten Säuren flüchtig sind (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure), so stellt man sich gegen Irrthümer in der Art sicher, dass man prüft, ob eine Probe, in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale verdampft, einen fixen Rückstand lässt, oder nicht.

Die Prüfung des specifischen Gewichtes führt man entweder durch Abwägen gleicher Volumina Wasser und Säure (Seite 683 und 686) oder mittelst guter Aräometer aus. Man achte darauf, dass die Bestimmungen bei den Temperaturen ausgeführt werden, auf welche sich die Tabellen beziehen.

Nachstehende Tabellen belehren über die Relationen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure und Essigsäure.

I. Tabelle

über das specifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat, von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur von 15° C.

Säure-hydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure.	Säure-hydrat.	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

II. Tabelle

über das specifische Gewicht der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem Gehalte an Chlorwasserstoff, von Ure. Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.	Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.
1,2000	40,777	1,1000	20,388
1,1982	40,369	1,0980	19,980
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0939	19,165
1,1928	39,146	1,0919	18,757
1,1910	38,738	1,0899	18,349
1,1893	38,330	1,0879	17,941
1,1875	37,923	1,0859	17,534
1,1857	37,516	1,0838	17,126
1,1846	37,108	1,0818	16,718
1,1822	36,700	1,0798	16,310
1,1802	36,292	1,0778	15,902
1,1782	35,884	1,0758	15,494
1,1762	35,476	1,0738	15,087
1,1741	35,068	1,0718	14,679
1,1721	34,660	1,0697	14,271
1,1701	34,252	1,0677	13,863
1,1681	33,845	1,0657	13,456
1,1661	33,437	1,0637	13,049
1,1641	33,029	1,9617	12,641
1,1620	32,621	1,0597	12,233
1,1599	32,213	1,0577	11,825
1,1578	31,805	1,0557	11,418
1,1557	31,398	1,0537	11,010
1,1537	30,990	1,0517	10,602
1,1515	30,582	1,0497	10,194
1,1494	30,174	1,0477	9,786
1,1473	29,767	1,0457	9,379
1,1452	29,359	1,0437	8,971
1,1431	28,951	1,0417	8,563
1,1410	28,544	1,0397	8,155
1,1389	28,136	1,0377	7,747
1,1369	27,728	1,0357	7,340
1,1349	27,321	1,0337	6,932
1,1328	26,913	1,0318	6,524
1,1308	26,505	1,0298	6,116
1,1287	26,098	1,0279	5,709
1,1267	25,690	1,0259	5,301
1,1247	25,282	1,0239	4,893
1,1226	24,874	1,0220	4,486
1,1206	24,466	1,0200	4,078
1,1185	24,058	1,0180	3,670
1,1164	23,650	1,0160	3,262
1,1143	23,242	1,0140	2,854
1,1123	22,834	1,0120	2,447
1,1102	22,426	1,0100	2,039
1,1082	22,019	1,0080	1,631
1,1061	21,611	1,0060	1,124
1,1041	21,203	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

III. Tabelle

über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Salpetersäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure, von Ure. Temperatur 15° C.

Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.	Specifisches Gewicht.	Säure-procente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

IV. Tabelle

über das specifische Gewicht der wässerigen Weinsäurelösung bei verschiedenem Gehalt an krystallisirter Säure, von Osann.

Specif. Gewicht.	Procente krystallisirter Säure.
1,274	51,42
1,208	40,00
1,174	34,24
1,155	30,76
1,122	25,00
1,109	22,27
1,068	14,28
1,023	5,00
1,008	1,63

V. Tabelle
über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure bei verschiedenem Gehalt an Essigsäurehydrat, nach Mohr.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
100	1,0635	80	1,0735	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0735	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0732	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0732	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0730	56	1,064	36	1,047	16	1,023
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,063	34	1,045	14	1,020
93	1,0708	73	1,0720	53	1,063	33	1,044	13	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0730	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0730	69	1,0700	49	1,059	29	1,039	9	1,013
88	1,0730	68	1,0700	48	1,058	28	1,038	8	1,012
87	1,0730	67	1,0690	47	1,056	27	1,036	7	1,010
86	1,0730	66	1,0690	46	1,055	26	1,035	6	1,008
85	1,0730	65	1,0680	45	1,055	25	1,034	5	1,007
84	1,0730	64	1,0680	44	1,054	24	1,033	4	1,005
83	1,0730	63	1,0680	43	1,053	23	1,032	3	1,004
82	1,0730	62	1,0670	42	1,052	22	1,031	2	1,002
81	1,0732	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

In allen den Fällen, in welchen die Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht zum Ziele führt, oder in denen es auf besondere Genauigkeit ankommt, wählt man eine der beiden folgenden Verfahrungsweisen, und zwar gewöhnlich die erstere.

B. Ermittelung durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte*).

§. 215.

Um diese Methode anzuwenden, bedarf man:

α. einer Säurelösung von bekanntem Gehalt,

β. einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerth.

*) Nicholson u. Price (Chem. Gaz. 1856, p. 30) haben die gewöhnliche Methode der Acidimetrie für ungeeignet erklärt zur Bestimmung freier Essigsäure, weil das neutrale essigsaure Natron alkalisch reagire; Otto (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102, p. 69) hat aber gezeigt, dass der hieraus hervorgehende Fehler so unbedeutend ist, dass er getrost vernachlässigt werden kann.

aa. Darstellung der Lösungen.

α. Den Säuren gibt man eine derartige Verdünnung, dass 1000 CC. genau die Aequivalentzahl der Säure (H = 1) in Grammen enthalten, also 40 Schwefelsäure, 36,46 Salzsäure, 36 Oxalsäure etc. — Säuren von diesem Gehalte nennen wir Normalsäuren; gleiche Volumina derselben haben den Alkalien gegenüber gleichen Wirkungswerth. In der Regel bedient man sich der Normal-Schwefelsäure, der Normal-Salzsäure oder auch, nach Mohr's Vorschlag, der Normal-Oxalsäure.

Darstellung der Normal-Schwefelsäure. Man mischt in einem grossen Kolben 1020 CC. Wasser mit 60 Grm. concentrirter englischer Schwefelsäure innig, lässt erkalten, misst (am besten mittelst der Quetschhahnbürette) 2 Mal je 20 CC. davon und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum (§. 132. I. 1.). Stimmen beide Versuche gut überein, so nimmt man das Mittel und verdünnt danach die Schwefelsäure so, dass 1000 CC. genau 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. Setzen wir den Fall, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,840 Schwefelsäure enthalten, so enthalten 1000 CC. 42 Grm. Es müssen demnach nach dem Ansatz 40 : 1000 = 42 : x aus je 1000 CC. unserer Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser 1050 CC. gemacht werden. Es geschieht dies einfach und genau also: Man füllt den 1 Liter fassenden Messkolben bis an die Marke mit der Säure, giesst sie vorsichtig in die etwas grössere, zum Aufbewahren bestimmte Flasche, bringt dann 50 CC. Wasser, welche mit der Pipette abgemessen worden sind, in den Kolben, schwenkt gut um, giesst in die Flasche, schüttelt, giesst nun nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf. Vor neuem Gebrauche ist die Flasche zu schütteln, weil in der halbleeren Wasser verdunstet, welches sich an den Wandungen verdichtet und beim Ausgiessen mit der ersten Portion gemischt ausfliesst, wodurch diese schwächer, die zurückbleibende etwas stärker wird.

Darstellung der Normal-Salzsäure. Man mischt in einer Flasche 900 CC. Wasser mit 180 CC. gewöhnlicher reiner Salzsäure von 1,12 specif. Gew. = 24 Proc. Chlorwasserstoff, misst 2 Mal je 10 oder je 20 CC. mit der Quetschhahnbürette genau ab und bestimmt darin den Gehalt an Salzsäure nach §. 141. I. a. Stimmen die beiden Versuche genügend überein, so nimmt man das Mittel beider und berechnet daraus, wieviel Wasser man zu 1000 CC. der noch etwas zu starken Salzsäure setzen muss, um ihr die Normalstärke zu geben. Gesetzt, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,810 Grm. HCl enthalten, so enthalten 1000 CC. 40,5 Grm., folglich müssen wir nach dem Ansatze 36,46 : 1000 = 40,5 : x . x = 1110,8 1000 CC. der zu starken Säure mit 110,8 CC. Wasser zu 1110,8 CC. verdünnen. Das Vermischen und Aufbewahren geschieht in der bei Normal-Schwefelsäure besprochenen Art.

Darstellung der Normal-Oxalsäure. Die wesentlichste Bedingung zu ihrer Herstellung ist eine vollkommen reine, von saurem oxalsauren Kali freie Oxalsäure. Nach den Mittheilungen von Reischauer*) genügt die von Fr. Mohr angegebene Reinigungsmethode (Seite 111) nicht, wenn die Oxalsäure kalihaltig ist. Am besten bedient man sich einer durch Oxydation von Zucker oder Stärkemehl mittelst reiner Salpetersäure dargestellten und wiederholt umkrystallisirten Säure. Eine Probe derselben darf in einer Platinschale geglüht keinen Rückstand lassen. Man wendet die Oxalsäure entweder mit ihrem Krystallwasser, somit als $HO, C_2O_3 + 2$ aq., an (Seite 111) oder man trocknet sie nach O. L. Erdmann's Vorschlag bei 100° C. und führt sie hierdurch in von Krystallwasser freies Hydrat (HO, C_2O_3) über, welches Verfahren zwar nicht ganz so bequem, aber jedenfalls, wenn man das Trocknen bis zu constant bleibendem Gewichte fortsetzt, sicherer ist. Im ersten Falle wägt man genau 63, im letzten 45 Grm. ab, schüttet sie in einen Literkolben, fügt Wasser zu, löst durch Umschütteln, verdünnt die auf mittlere Temperatur gebrachte Flüssigkeit genau bis zur Marke, schüttelt um und bewahrt die Lösung gegen directes Sonnenlicht geschützt**) zum Gebrauche auf. Vor jedesmaligem Gebrauche ist die Flasche aus dem zuvor angegebenen Grunde umzuschütteln.

Im Principe ist diese Methode der Darstellung einer Normalsäure offenbar die einfachste, in Betreff der Ausführung aber bietet sie bezüglich der Reindarstellung und des Trocknens Schwierigkeiten, die ich höher anschlage als die geringe Arbeit, welche die Darstellung der Normal-Salzsäure erheischt.

β. Als Alkalilösung benutzt man eine Natronlauge, von der 1 Volumen genau hinreicht 1 Volumen Normalsäure zu neutralisiren und zwar so, dass beim Mischen beider der letzte Tropfen der Natronlauge die durch Lackmus schwach rothe Lösung blau färbt. Eine Natronlange von solcher Stärke heisst Normal-Natronlauge, 1000 CC. derselben sättigen 1 Aeq. einer jeden einbasischen Säure ($H = 1$), ausgedrückt in Grammen.

Um Normal-Natronlauge darzustellen, verdünnt man frisch bereitete, in einem verschlossenen Gefässe völlig klar abgesetzte, kohlensäurefreie Natronlauge bis zu einem specif. Gewichte von etwa 1,05, welches einem Gehalte von 3,6 Proc. Natron entspricht.

Will man die Anwendung des Aräometers vermeiden, so verdünnt man auf Grundlage eines rohen Vorversuches die Natronlauge so, dass man zur Sättigung von 10 CC. Normalsäure etwa 9 bis 9,5 CC. Lauge gebraucht. — Gilt es fertige, etwas kohlensaures Natron enthaltende Natronlauge von Kohlensäure zu befreien, so verdünnt man dieselbe in angegebener Weise, erhitzt sie zum Sieden, trägt etwas Kalkmilch ein, füllt nach

*) Dingler's polyt. Journ. 167. 47; Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 426.
**) Wittstein, Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 496.

einigem Abkühlen in einen Kolben und lässt darin absitzen. Den Kolben verschliesst man mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein Natronkalk enthaltendes Kugelröhrchen gepasst ist (siehe unten). Nach völligem Absitzen zieht man die klare Lösung mittelst eines Hebers in eine andere Flasche ab. Ist man auf die eine oder andere Art im Besitze einer klaren, kohlensäurefreien, etwas zu starken Lauge, so misst man 30 CC. Normalsäure ab, bringt sie in ein Becherglas, färbt mit etwas Lackmustinctur *) schwach roth und lässt nun von der Natronlauge aus einer Quetschhahnbürette so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit eben blau geworden ist, und bis dieselbe somit rothes wie blaues Lackmuspapier ganz unverändert lässt. Man verdünnt alsdann die noch etwas zu concentrirte Natronlösung so, dass genau 30 CC. erforderlich sind, um 30 CC. der Säure zu sättigen. Hätte man also 27 CC. Natronlösung gebraucht, so würden zu je 27 CC. der Lauge noch 3 CC. Wasser, somit zu 1 Liter der Lauge 111,1 CC. Wasser zu setzen sein. Die Art, wie diese Verdünnung am besten zu bewerkstelligen ist, habe ich bereits bei der Bereitung der Normal-Schwefelsäure angeführt. Die Flasche, in welcher die fertige Natronlösung aufbewahrt werden soll, verschliesst man — nach Mohr's Vorschlag — durch einen Stopfen, in welchen eine kleine Kugelröhre, von der Gestalt der Chlorcalciumröhren, eingesteckt ist. Dieselbe ist mit einem feingeriebenen Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk oder mit Natronkalk gefüllt und nach aussen mit einem dünnen offenen Röhrchen versehen (Fig. 167). — Ausser der Normal-Natronlauge kann man sich sogleich noch eine 5 Mal und eine 10 Mal so verdünnte darstellen. Diese Verdünnungen geschehen am besten in der Art, dass man — um z. B. die letzte zu erhalten — in einen Messkolben, der genau 500 CC. fasst, 50 CC. der concentrirteren Natronlauge, die mittelst einer Pipette abgemessen worden sind, bringt, dann den Kolben, unter jeweiligem Umschwenken, genau bis an die Marke mit Wasser füllt und nunmehr durch Schütteln innig mischt.

Fig. 167.



*) Da die Lackmustinctur oft so alkalisch ist, dass eine merkliche Menge Säure nöthig ist, um sie zu röthen, so muss man nöthigenfalls den zu bedeutenden Alkaliüberschuss durch etwas Säure abstumpfen, so dass sie mit Wasser verdünnt eine violette Flüssigkeit liefert, die durch eine Spur Säure roth, durch ein Minimum Alkali blau wird (§. 65, 2.).

bb. Prüfung der fertigen Probesäure und Probelauge auf ihre Richtigkeit.

Obgleich die nach angegebener Art bereiteten Probesäuren sowie die Probelauge richtig sein müssen, wenn man genau gearbeitet hat, so gewährt es doch eine grosse Beruhigung, wenn man sich vor ihrer Anwendung von ihrer Richtigkeit überzeugt. Man beginnt damit, durch einen neuen Versuch festzustellen, dass zur Sättigung eines Volums Probesäure wirklich ein Volum Probelauge erforderlich ist. Sodann wägt man zwei Portionen chemisch reines, durch gelindes Glühen vollkommen entwässertes kohlensaures Natron ab. Es ist am besten, das entwässerte in ein trocknes zu verschliessendes Röhrchen zu bringen, dieses zu wägen, eine geeignete Menge auszuschütten, wieder zu wägen u. s. w. Die so ihrem Gewichte nach genau bekannten Proben, welche 1 bis 1,5 Grm. betragen mögen, bringt man in Kochflaschen von 300 bis 400 CC. Inhalt, löst sie in 100 bis 150 CC. Wasser, erwärmt, färbt mit Lackmustinctur schwach blau und fügt aus der auf den Nullpunkt eingestellten Bürette Normalsäure in kleinen Portionen und unter Umschwenken zu, bis die Flüssigkeit röthlich-violett geworden. Man erhitzt nunmehr zum gelinden Sieden und erhält eine Zeit lang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei in dem Maasse als die freie Kohlensäure entweicht wieder blau. Man lässt nun weitere Säure zufliesen bis deutlich zwiebelroth, kocht einige Minuten und fügt alsdann aus einer ebenfalls zum Nullpunkt gefüllten zweiten Bürette Lauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, zieht die verbrauchte Natronlauge von der verwandten Säure ab und erfährt so genau die Menge Säure, welche dem abgewogenen kohlensauren Natron entspricht. Berechnet man nun nach dem Ansatze:

1000 : 53 (Aeq. des NaO, CO_2) = die verbrauchten CC. Säure : x

die der verwandten Säure entsprechende Menge kohlensaures Natron, so muss dessen Menge mit der abgewogenen übereinstimmen. Differenzen von 1 bis 3 Milligramm liegen in den zulässigen Fehlergrenzen. — Dem ersten Versuche lässt man zweckmässig den zweiten folgen.

Statt des kohlensauren Natrons kann man sich zur Prüfung der Normalsalzsäure auch sehr gut reinen Kalkspathes bedienen. Man zerreibt denselben, trocknet ihn bei 100° C. und wägt zwei Mal 1 bis 1,5 Grm. ab. Man lässt nun zu der Probe, welche man mit etwas Wasser übergossen hat, aus der bis zum Nullpunkt gefüllten Bürette Salzsäure fliessen, bis der Kalkspath sich vollständig gelöst hat. Man kann die Lösung durch gelindes Erwärmen unterstützen, jede stärkere Erhitzung aber ist jetzt noch zu vermeiden, da sonst aus der Salzsäure in nicht ganz geringem Ueberschusse enthaltenden Flüssigkeit Chlorwasserstoff entweichen könnte. Nach beendigter Lösung fügt man etwas Lackmustinctur zu, so dass die Flüssigkeit schwach roth erscheint, und lässt aus der bis zum Nullpunkte gefüllten

Bürette Natronlauge zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz geringen Ueberschuss an freier Säure enthält. Jetzt treibt man die Kohlensäure durch ein mehrere Minuten fortzusetzendes gelindes Sieden aus und fügt schliesslich noch Natronlauge zu, bis eben blau. Nachdem die Natronlauge von der Säure abgezogen, schreitet man zur Berechnung nach eben beschriebener Art.

Anstatt solche Versuche zur Controle der Richtigkeit der Probeflüssigkeiten zu benutzen, kann man sie, wie dies mehrfach vorgeschlagen, auch zur ursprünglichen Feststellung des Säuregehaltes einer etwas zu starken Säure benutzen, um daraufhin die Säuren zu Normalsäure zu verdünnen. In dem Falle ermittelt man anfangs nur die Beziehung zwischen zu starker Säure und zu starker Lauge, kann aber, wenn man eine geringe Rechnung nicht scheut, anfangs darauf verzichten, die zu starke Lauge der zu starken Säure gleichwerthig zu machen. Ein Beispiel wird die Sache klar machen. 20 CC. der noch zu starken Säure erfordern 19 CC. der noch zu starken Lauge. Zu 1,5 Grm. kohlensaurem Natron werden gesetzt 29 CC. Säure und 1,5 CC. Natronlauge. Letztere entsprechen nach dem Ansatze

$$19 : 20 = 1,5 : x$$

1,58 CC. Säure, folglich haben 29 — 1,58 = 27,42 CC. Säure 1,5 kohlensaures Natron gesättigt. Der Ansatz

$$1,5 : 27,42 = 53 \text{ (Aeq. des } NaO, CO_2) : x \,.\, x = 968,8$$

belehrt uns nun, dass 968,8 CC. unserer Säure 1 Aeq. kohlensaures Natron sättigen. Da aber bei Normalsäure 1000 CC. diese Wirkung ausüben sollen, so müssen wir 968,8 CC. durch Zusatz von 31,2 Wasser auf 1000 CC. verdünnen, oder wir müssen, und dies ist leichter ausführbar, zu 1000 CC. der zu starken Säure noch 32,2 CC. Wasser fügen.

cc. Ausführung der Untersuchung.

Da 1000 CC. von der Normal-Natronlauge einem Aequivalentgewicht einer jeden Säure, ausgedrückt in Grammen — von der Fünftellösung $^1/_5$ Aeq., von der Zehntellösung $^1/_{10}$ Aeq. entsprechen —, so ist in Betreff der Ausführung kaum mehr etwas hinzuzufügen, indem es sich von selbst versteht, dass man je nach der Menge der abzustumpfenden Säure bald die eine, bald die andere der alkalischen Flüssigkeiten wählt, so zwar, dass man zur Sättigung der abgewogenen oder abgemessenen sauren Flüssigkeit etwa 15 bis 30 CC. gebraucht.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen empfehle ich das genaue Abwägen unbestimmter Mengen der sauren Flüssigkeit, da dies auf den chemischen Wagen weit besser geschehen kann, und weil man dabei eine kleine Rechnung nicht zu scheuen braucht. Gesetzt z. B., man habe 4,5 Grm. einer wässerigen Essigsäure abgewogen und zu deren Sättigung 25 CC. Normal-Natronlösung verbraucht, wie viel Procente Essigsäurehydrat sind in der geprüften Essigsäure enthalten. Die Gleichung

$$1000 : 60 \text{ (Aeq. von } C_4H_4O_4) = 25 : x \,.\, x = 1,5$$

gibt an, dass in der abgewogenen Essigsäure 1,5 Grm. Hydrat enthalten sind, und die weitere

$$4,5 : 1,5 = 100 : x \,.\, x = 33,33\ldots$$

liefert die Procente. — Statt dieser beiden Ansätze kann man auch den folgenden machen.

Zu 4,5 Grm. Essigsäure sind 25 CC. Natronlauge verbraucht worden, wie viel würden verbraucht worden sein, wenn man 6 Grm. (das ist das Gewicht von $\frac{1}{10}$ Aeq. Essigsäurehydrat) abgewogen hätte. $x = 33,3$. Man erkennt, dass in diesem Falle die als x gefundenen CC. unmittelbar die Procente des Essigsäurehydrates angeben und zwar einfach deshalb, weil 100 CC. Normal-Natronlauge $\frac{1}{10}$ Aeq. reinem, d. h. hundertprocentigem Essigsäurehydrat entsprechen.

Bei technischen Untersuchungen ist es bequemer, wenn man ohne weitere Rechnung aus den verbrauchten ganzen oder halben Cubikcentimetern der Normal-Natronlauge ohne alle Rechnung den Procentgehalt der untersuchten Säuren ersehen kann. Um dies zu erreichen, wägt man einfach — wenn die ganzen Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen — die Zehnteläquivalente (H = 1), wenn dagegen die halben Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen, die Zwanzigsteläquivalente, ausgedrückt in Grammen, ab. Je nachdem man die Gehalte an wasserfreien Säuren oder Säurehydraten finden will, hat man natürlicherweise die Aequivalente jener oder dieser zu nehmen.

Die Mengen, um die es sich somit bei den gewöhnlicheren Säuren handelt, sind folgende:

	$\frac{1}{10}$ Aeq. in Grm.	$\frac{1}{20}$ Aeq. in Grm.
Schwefelsäure	4,0	2,00
Schwefelsäurehydrat	4,9	2,45
Salpetersäure	5,4	2,70
Salpetersäurehydrat	6,3	3,15
Salzsäure	3,646	1,823
Oxalsäure	3,6	1,80
Oxalsäure, krystallisirte	6,3	3,15
Essigsäure	5,1	2,55
Essigsäurehydrat	6,0	3,00
Weinsteinsäure	6,6	3,30
Weinsteinsäurehydrat	7,5	3,75

Da aber das Abwägen bestimmter kleiner Mengen weniger genau ist, so wägt man besser die halben Aequivalente (also 20 Grm. Schwefelsäure, wenn man die wasserfreie Säure, 24,5 Schwefelsäure, wenn man das Schwefelsäurehydrat finden will, 18,23 Salzsäure etc.) in einem 500 CC. fassenden Messkolben ab, fügt vorsichtig Wasser zu (bei concentrirter Schwefelsäure würde man die Säure in den schon zur Hälfte mit Wasser gefüllten, tarirten Kolben einzuwägen haben), lässt, wenn nöthig, abkühlen, füllt genau mit Wasser voll bis zur Marke, schüttelt und nimmt jetzt mit

der Pipette, je nachdem man $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aeq. Säure verwenden will, 100 oder 50 CC. heraus.

dd. Abweichungen in der Ausführung.

α. Zuweilen zieht man es vor, anstatt Normal-Natronlauge anzufertigen, Natronlauge von einigermaassen richtiger Concentration geradezu, d. h. ohne weitere Verdünnung, anzuwenden, nachdem man ihren Wirkungswerth dadurch festgestellt hat, dass man mit derselben genau abgemessene Mengen von Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder Normal-Oxalsäure gesättigt hat. Eine kleine Regel-de-tri-Rechnung ist alsdann nicht zu umgehen. Gesetzt 18,5 Natronlauge hätten entsprochen 10 CC. Normal-Schwefelsäure, d. h. $^1/_{100}$ Aeq. oder 0,4 Grm. Schwefelsäure, so entsprechen dieselben auch den $^1/_{100}$ Aeq. aller anderen Säuren, also z. B. 0,6 Essigsäurehydrat. Hat man nun zum Sättigen von 10 Grm. Essig 12 Grm. der Natronlauge gebraucht, so findet man den Gehalt desselben an Essigsäurehydrat einfach durch folgenden Ansatz:

$$18{,}5 : 0{,}6 = 12 : x \,.\, x = 0{,}389,$$

und ausgedrückt in Procenten:

$$10 : 0{,}389 = 100 : x \,.\, x = 3{,}89.$$

β. Manchmal zieht man es vor, der Lauge einen solchen Gehalt zu geben, dass die zur Neutralisation einer bestimmten Säuremenge verwandten ganzen oder halben Cubikcentimeter unmittelbar die Procente an Säure angeben. Fügt man z. B. zu 1000 CC. Normal-Natronlauge 20 CC. Wasser, so sättigen diese 1020 CC. 51 Grm. (1 Aeq.) wasserfreie Essigsäure, 1000 CC. sättigen somit 50 Grm. — Fügt man daher zu 10 Grm. Essig (statt deren in der Regel auch 10 CC. genommen werden können, da das specifische Gewicht des Essigs von dem des Wassers kaum abweicht) von der so verdünnten Lauge bis zur Sättigung, d. h. bis die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit eben blau wird, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter, dividirt durch 2, direct den Procentgehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure an *).

γ. Verhindert es die Färbung einer Flüssigkeit, dass man den Eintritt der Sättigung mit Hülfe von Lackmustinctur deutlich erkennen kann, so bedient man sich des gerötheten Lackmuspapieres oder des Curcumapapieres, um den Punkt genau zu treffen, d. h. man fügt von der Lauge so lange zu, bis ein eingetauchtes Streifchen des Reagenspapieres eine schwach alkalische Reaction eben erkennen lässt. Da aber hierbei eigentlich etwas mehr Lauge verbraucht wird, als wenn man die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit bis zum Eintreten der blauen Farbe mit Lauge versetzt hätte, so kann man bei genauen Bestimmungen eine Correction anbringen. Dieselbe hat darin zu bestehen, dass man zu einer gleichen Menge Wasser sehr behutsam soviel Natronlange setzt, bis die Flüssigkeit

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 253.

auf das betreffende Reagenspapier eine ebenso starke Reaction ausübt, als man sie bei dem Versuche hat eintreten lassen. Die so verbrauchte Menge Natronlauge ist von der bei dem Versuche verwandten abzuziehen.

δ. Statt der Lackmustinctur kann man sich auch verschiedener anderer Farbstoffe bedienen, um beim Sättigen einer Säure das erste Vorwalten des Alkalis zu entdecken. Besondere Erwähnung verdient namentlich die Cochenilletinctur und die Blauholztinctur. Erstere ist zu acidimetrischen und alkalimetrischen Zwecken von C. Luckow*), letztere von Pohl**) und Wildenstein***) empfohlen worden. Die Cochenilletinctur †) hat eine tief rubinrothe Farbe, welche bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirten Wasser in Orange, dann in Gelborange übergeht, bei Anwesenheit der geringsten Menge freien oder kohlensauren Alkalis, sowie freier oder gelöster kohlensaurer alkalischer Erden nimmt die Flüssigkeit eine carminrothe bis violett-carminrothe Färbung an. Starke Säuren stellen die gelbe Farbe wieder her. Die Cochenilletinctur bietet Vortheile, wenn auf eine oder die andere Art bei dem Bestimmen einer freien Säure Kohlensäure ins Spiel kommt, sei es, dass die Flüssigkeit an und für sich solche enthält, sei es, dass die Natronlauge allmählich Kohlensäure angezogen hat. Während nämlich ein Kohlensäuregehalt der Flüssigkeit bei Anwendung von Lackmustinctur die Entdeckung der ersten Spur vorwaltenden Alkalis erschwert, ist dies bei Cochenilletinctur, deren wirkender Farbstoff eine Säure, die Carminsäure, ist, nicht der Fall. — Bei Anwesenheit von Eisensalzen, selbst von geringen Mengen, ist die Cochenilletinctur nicht zu empfehlen.

Die Blauholztinctur ††) hat eine gelbröthliche Farbe, welche beim Verdünnen mit viel Wasser fast citrongelb wird und bei Zusatz verdünnter Säuren so bleibt. Sättigt man diese mit einer Lauge, so gibt sich die erste Spur vorwaltenden Alkalis durch eine schön hochrothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Der Uebergang ist sehr charakteristisch. Sind Oxyde von Schwermetallen (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.) wenn auch nur in Spuren zugegen, so ist die Blauholztinctur nicht anwendbar.

*) Journ. f. prakt. Chem. 84. 424. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 386.

**) Journ. f. prakt. Chem. 81. 59.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 9.

†) Die Bereitung der Tinctur ist folgende: Man digerirt etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit $^1/_4$ Liter einer Mischung aus 3 bis 4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und unter häufigem Umschütteln und filtrirt alsdann die Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier. Die Tinctur hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

††) Man theilt zur Darstellung der Blauholztinctur ein Stück Blauholz bester Sorte ohne Risse und Spalten mitten durch, entnimmt von den inneren Flächen mittelst eines Hobels recht feine Späne, kocht sie mit destillirtem Wasser aus und vermischt 1 Vol. der concentrirten Abkochung mit 1 bis 2 Vol. Weingeist. — Die Tinctur ist gegen Lichteinwirkung geschützt aufzubewahren.

ee. **Anwendung des acidimetrischen Princips zur Bestimmung gebundener Säuren.**

Das acidimetrische Princip lässt sich häufig auch zur Bestimmung gebundener Säure anwenden, nämlich dann, wenn sich die Basis durch Natronlauge (oder auch durch kohlensaures Natron) vollständig und rein ausfällen lässt. Auf diese Art kann man z. B. die Essigsäure in der Eisenbeize oder im Grünspan bestimmen. Man fällt mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Natronlauge (oder einer Lösung von kohlensaurem Natron von bekanntem Gehalte), kocht, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat, setzt Normalsäure zu bis sauer, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, welche die Natronlauge beim Abdampfen aufgenommen haben kann, und titrirt die mit Lackmus gefärbte Flüssigkeit mit Natronlauge bis blau. Zieht man die verbrauchte Säure von der im Ganzen verbrauchten Natronlauge ab, so resultirt die Natronlauge, welche von der in der geprüften Substanz enthaltenen Säure (der freien wie der gebundenen) neutralisirt worden ist. Hierbei ist natürlicherweise nur dann ein brauchbares Resultat zu erwarten, wenn beim Ausfällen durch Natronlauge kein basisches Salz niedergefallen ist.

Modification des gewöhnlichen acidimetrischen Verfahrens (nach Kiefer*).

§. 216.

Anstatt freie Säure mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerthe zu titriren und den Punkt der Neutralität durch Lackmustinctur zu ermitteln, kann man sich auch einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung bedienen und den Punkt der Neutralität an der Trübung erkennen, welche eintritt, sobald alle freie Säure neutralisirt ist. Die hierzu erforderliche Kupferlösung bereitet man, indem man zu einer wässerigen Kupfervitriollösung so lange Ammonflüssigkeit setzt, bis der erst entstandene Niederschlag von basischem Salze eben wieder gelöst ist. Nachdem man den Wirkungswerth dieser Lösung mittelst Normal-Schwefelsäure oder Normal-Salzsäure (nicht etwa Normal-Oxalsäure) festgestellt hat, kann man sich derselben zur Ermittelung aller stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Oxalsäure) bedienen, vorausgesetzt dass die Flüssigkeiten klar sind. Da der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammonsalze nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere und welche andere Salze, namentlich ob Am-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386.

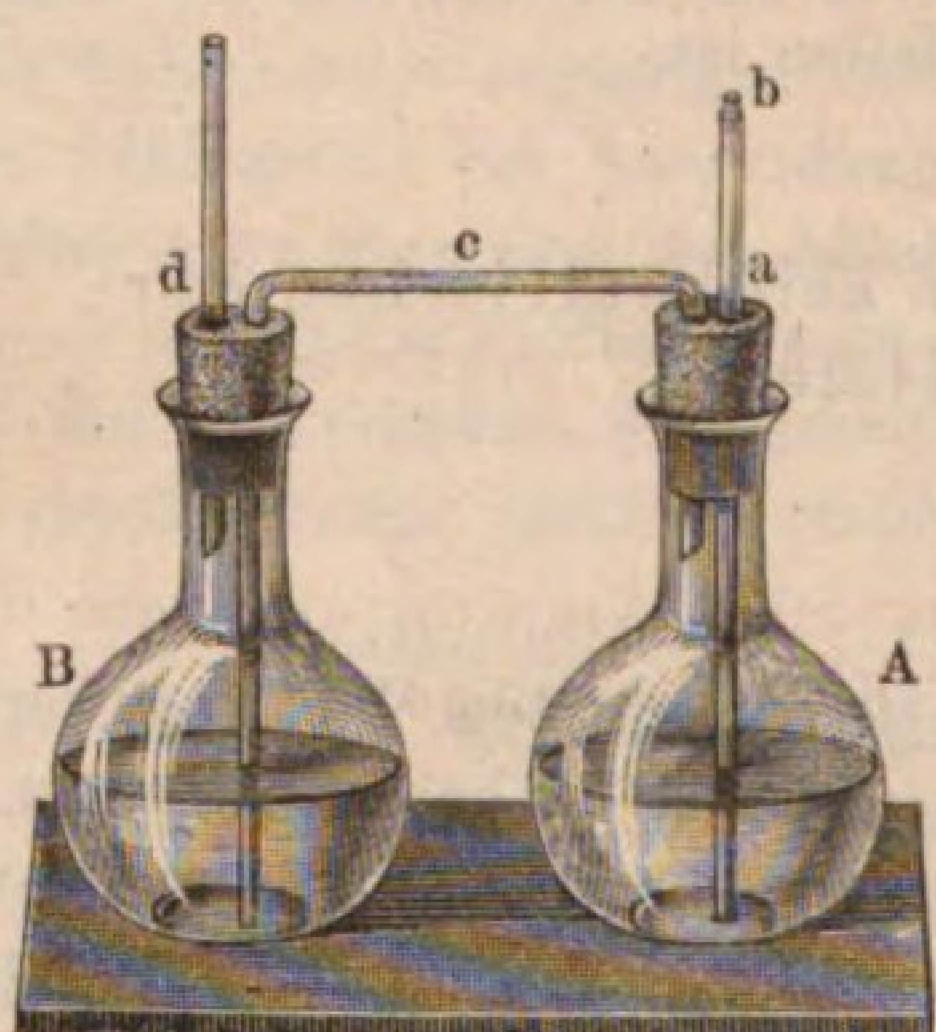
monsalze zugegen sind (Carey Lea*), so entbehrt die Methode wissenschaftlicher Schärfe, bleibt aber, da diese Einflüsse keine bedeutenden Unterschiede bedingen**), für technische Untersuchungen, für welche sie vorgeschlagen worden ist, vollkommen brauchbar. Von besonderem Werthe ist die Kiefer'sche Methode in den Fällen, in welchen freie Säure neben einem neutralen aber sauer reagirenden Metallsalz ermittelt werden soll, z. B. freie Schwefelsäure in Kupfervitriol- oder Zinkvitriol-Mutterlauge etc. — Es ist zweckmässig, den Wirkungswerth der ammoniakalischen Kupferlösung vor jeder Versuchsreihe neu festzustellen.

C. Ermittelung durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelt-kohlensaurem Natron ausgetriebenen Kohlensäure.

§. 217.

Man wägt in das Kölbchen *A* (Fig. 168) eine beliebige Portion der zu prüfenden Säure, setzt, im Falle dieselbe concentrirt ist, Wasser zu, so dass die gesammte Flüssigkeit $^1/_3$ des Inhaltes von *A* einnimmt, füllt alsdann ein kleines Glasröhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali (welches zwar Chlornatrium, schwefelsaures Salz etc., nicht aber einfach-kohlensaures Alkali enthalten darf, und dessen Quantität mehr als hinlänglich sein muss, die eingewogene Säure zu sättigen) unter mässigem Eindrücken fest an, hängt dasselbe an einem Faden in das Kölbchen *A*, indem man den Faden zwischen den Stopfen und den Kolbenhals einklemmt, und bringt nunmehr den Apparat (welcher im Uebrigen genau nach der auf Seite 363 gegebenen Beschreibung vorgerichtet ist) auf der Wage ins Gleichgewicht. Man lässt alsdann durch Lüften des Stopfens das Röhrchen sammt dem Faden in das Kölbchen *A* hinabfallen und dreht den Stopfen in demselben Augenblicke luftdicht ein. — Alsbald beginnt eine rasche Kohlensäureentwickelung, welche eine Zeit lang gleichmässig bleibt, dann langsamer wird und endlich aufhört. Wenn dieser Punkt erreicht ist, stellt man das Kölbchen *A* in Wasser, welches so heiss ist, dass man eben noch den Finger kurze Zeit hineinhalten kann (Temp. 50° C. bis 55° C.). Sobald die dadurch neuerdings veranlasste Kohlensäureent-

Fig. 168.



*) Chem. News. 1861. S. 195.

**) Vergl. meine darüber angestellten Versuche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 108.

wickelung nachgelassen hat, öffnet man das Wachsstöpfchen *b* auf der Röhre *a* ein wenig, nimmt das Kölbchen aus dem Wasserbad und saugt alsdann mittelst eines Kautschukschlauches an *d*, bis alle noch im Apparate befindliche Kohlensäure durch Luft ersetzt ist. Nach dem Erkalten stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt Gewichte zu demselben, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Summe derselben ist gleich dem Quantum der entwichenen Kohlensäure. — Für je 1 Aeq. angewandter Säure erhält man 2 Aeq. Kohlensäure, z. B. $NaO, 2CO_2 + NO_5 = NaO, NO_5 + 2CO_2$. Die Resultate sind befriedigend*). Man wähle, wenn thunlich, die Quantität der Säure so, dass man 1 bis 2 Grm. Kohlensäure erhält. Die Methode verdient nur dann den Vorzug vor dem in B. beschriebenen Verfahren, wenn eine Flüssigkeit so gefärbt ist, dass man die Lackmus-Reaction nicht deutlich wahrnehmen kann. Anstatt die Kohlensäure aus der Gewichtsabnahme des abgebildeten Apparates zu ermitteln, kann man sie natürlich auch nach der Seite 367 e. beschriebenen Methode bestimmen.

2. Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlensaurem Alkali (Alkalimetrie).

A. Ermittelung des Kalis, Natrons oder Ammoniaks aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen.

§. 218.

Hat man reine oder fast reine Lösungen von Kali- oder Natronhydrat oder von Ammoniak in Wasser, so lässt sich deren Gehalt aus dem specifischen Gewichte ersehen.

*) Vergleiche: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth, von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg bei C. F. Winter, 1843.

I. Tabelle

über den Gehalt der Kalilauge an wasserfreiem Kali bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (bei 15° C.).			
specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc.	specif. Gew.	Kaliproc.
1,68	51,2	1,3300	28,290	1,1437	14,145
1,60	47,7	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,52	42,9	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,47	39,9	1,2803	24,895	1,1059	10,750
1,44	46,8	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,42	34,4	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,39	32,4	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,36	29,4	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,32	26,3	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,28	23,4	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,23	19,5	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,19	16,2	1,1702	16,408	1,0153	1,697
1,15	13,0	1,1568	15,277	1,0050	0,5658
1,11	9,5				
1,06	4,7				

II. Tabelle

über den Gehalt der Natronlauge an wasserfreiem Natron bei verschiedenem specifischen Gewichte.

Nach Dalton.		Nach Tünnermann (bei 15° C.).					
spec. Gew.	Natr.-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.	sp. Gew.	Natron-proc.
2,00	77,8	1,4285	30,220	1,2982	20,550	1,1528	10,275
1,85	63,6	1,4193	29,616	1,2912	19,945	1,1428	9,670
1,72	53,8	1,4101	29,011	1,2843	19,341	1,1330	9,066
1,63	46,6	1,4011	28,407	1,2775	18,730	1,1233	8,462
1,56	41,2	1,3923	27,802	1,2708	18,132	1,1137	7,857
1,50	36,8	1,3836	27,200	1,2642	17,528	1,1042	7,253
1,47	34,0	1,3751	26,594	1,2578	16,923	1,0948	6,648
1,44	31,0	1,3668	25,989	1,2515	16,319	1,0855	6,044
1,40	29,0	1,3586	25,385	1,2453	15,714	1,0764	5,440
1,36	26,0	1,3505	24,780	1,2392	15,110	1,0675	4,835
1,32	23,0	1,3426	24,176	1,2280	14,506	1,0587	4,231
1,29	19,0	1,3349	23,572	1,2178	13,901	1,0500	3,626
1,23	16,0	1,3273	22,967	1,2058	13,297	1,0414	3,022
1,18	13,0	1,3198	22,363	1,1948	12,692	1,0330	2,418
1,12	9,0	1,3143	21,894	1,1841	12,088	1,0246	1,813
1,06	4,7	1,3125	21,758	1,1734	11,484	1,0163	1,209
		1,3053	21,154	1,1630	10,879	1,0081	0,604

III. Tabelle

über den Gehalt der Ammonflüssigkeit an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specifischen Gewichte, nach J. Otto (Temp. 16° C.).

specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

B. Prüfung der Soda und Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensauren und ätzenden Alkalien im Ganzen.

Die Pottasche ist, wie bekannt, ein Gemenge von kohlensaurem Kali, — die Soda ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit einer Anzahl von anderen Salzen. Der Werth dieser Handelsartikel ist abhängig von ihrem Gehalte an kohlensauren (oder kaustischen) Alkalien; die diesen beigemischten Salze werden in der Regel nicht bezahlt. — Da nun die Quantität der letzteren eine sehr wechselnde ist, so ist es leicht ersichtlich, dass der Werth einer Pottasche oder Soda nur so festgestellt werden kann, dass man den Gehalt derselben an kohlensaurem (respective kaustischem) Alkali ermittelt.

Ich theile in Folgendem zwei auf wesentlich verschiedener Grundlage beruhende Methoden der Alkalimetrie mit, eine maassanalytische und eine gewichtsanalytische. Beide liefern gute Resultate; die erstere ist aber, weil sie bequemer ist und rascher zum Ziele führt, weit häufiger im Gebrauche als die letztere. Handelt es sich um gesonderte Ermittelung des kaustischen und des kohlensauren Alkalis, so können, wie sich aus §. 222 ersehen lässt, beide Methoden combinirt werden.

1. Maassanalytische Methoden (Sättigungsmethoden).

Verfahren nach Descroizilles und Gay-Lussac, etwas modificirt.

§. 219.

Das Princip dieses namentlich in den Fabriken eingeführten Verfahrens ist dasselbe, welches der in §. 215 angegebenen Methode der Acidimetrie zu Grunde liegt, nur umgekehrt, d. h. kennt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalte, welche erforderlich ist, um eine unbekannte Menge kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron zu sättigen, so lässt sich daraus mit Leichtigkeit die Menge der Alkalien berechnen.

Zur Ausführung bedarf man nur einer titrirten Flüssigkeit, der Probeschwefelsäure.

Man bereitet dieselbe gegenwärtig fast allgemein von der Stärke, dass 50 CC. 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron sättigen.

Die Bereitung geschieht am einfachsten also:

a. Man vermischt 60 Grm. (annähernd gewogen) concentrirte englische Schwefelsäure mit 500 CC., oder 120 Grm. mit 1000 CC. Wasser und lässt erkalten.

b. Man wägt 5 Grm. wasserfreies reines kohlensaures Natron genau ab, bringt es in einen Kolben, löst es in etwa 200 CC. Wasser und färbt die Lösung mit einer gemessenen Menge (1 oder 2 CC.) violetter (siehe S. 721, Anmerkung) Lackmustinctur blau.

NB. Diese Vorschrift gilt nur für diejenigen, welche nicht auf feinen chemischen Wagen wägen. Beim Gebrauche solcher, also im Allgemeinen in den chemischen Laboratorien, ist es weit besser, eine zwischen 4,5 und 5 Grm. betragende Menge kohlensauren Natrons im Platintiegel gelinde auszuglühen, unter dem Exsiccator erkalten zu lassen und dann den Tiegel genau zu wägen. Man schüttet jetzt den Inhalt des Tiegels in den Kolben, wägt den Tiegel zurück und erfährt so aufs Genaueste die Menge des in den Kolben gekommenen kohlensauren Natrons. Diese Methode wird von dem an die feine Wage gewöhnten Chemiker leichter und schneller ausgeführt als die andere, und gibt weit zuverlässigere Resultate, da das Abwägen im verschlossenen Tiegel geschieht. Sollen mehrere Portionen hinter einander abgewogen werden, so bringt man das ausgeglühte Salz noch heiss in eine zu verschliessende Proberöhre, wägt, schüttet einen entsprechenden Theil aus, wägt wieder u. s. w. — In derselben Art, wie das reine kohlensaure Natron wird später auch die zu prüfende Pottasche oder Soda abgewogen.

c. Man füllt die 50 CC. fassende Bürette bis an den Nullpunkt mit der erkalteten verdünnten Säure und lässt zu der Natronlösung tröpfeln bis

zur Sättigung (siehe unten). — Diesen Versuch macht man zweckmässig doppelt. — Hat man nicht genau 5 Grm. kohlensaures Natron abgewogen, so berechnet man aus dem gefundenen Resultate, wieviel Säure man zu 5 Grm. gebraucht haben würde.

d. Man verdünnt den Säurevorrath in der Art, dass genau 50 CC. 5 Grm. kohlensaures Natron sättigen. Hätte man bei den Versuchen zu 5 Grm. 40 CC. Säure gebraucht, so kommen somit zu je 40 Raumtheilen noch 10 Raumtheile Wasser. Das Verdünnen geschieht am besten nach der Seite 719 angegebenen Weise. Ich empfehle dringend, die fertige verdünnte Säure nochmals in der zuvor beschriebenen Weise zu prüfen.

Die so erhaltene Probesäure wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor jeder neuen Versuchsreihe umgeschüttelt (S. 719). Sie kann zur Prüfung der Soda, Pottasche und der Aetzalkalien dienen, und gibt in der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter den Gehalt jener an ätzendem oder kohlensaurem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von denselben eine 5 Grm. kohlensaurem Natron äquivalente Menge abwägt.

Diese Quantitäten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

50 CC.	Probesäure	sättigen	5,000 Grm.	kohlensaures Natron,
50 „	„	„	2,925 „	Natron,
50 „	„	„	6,519 „	kohlensaures Kali,
50 „	„	„	4,443 „	Kali.

Nimmt man demnach von einer Pottasche 6,519 Grm., so geben die verbrauchten halben Cubikcentimeter unmittelbar den Gehalt an die Säure sättigendem Alkali an, ausgedrückt in kohlensaurem Kali, nimmt man 4,443 Grm., ausgedrückt in wasserfreiem Aetzkali etc.

Hat man an kohlensauren oder ätzenden Alkalien arme Substanzen zu prüfen, so nimmt man ein Multiplum obiger Zahl, z. B. das 2fache, 3fache, 10fache, und dividirt die Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter alsdann durch die entsprechenden Zahlen.

In Betreff der Ausführung bleiben noch folgende Punkte zu besprechen.

1. *Die Bestimmung des Sättigungspunktes.*

Bei kaustischen Alkalien trifft man denselben leicht, bei kohlensauren macht die frei werdende und die Flüssigkeit weinroth färbende Kohlensäure einige Schwierigkeit. Dieselbe lässt sich auf zwei Arten überwinden.

a. Nachdem man von der Probesäure soviel zu der kalten oder auch vorher schon erhitzten, in einem Kolben befindlichen Soda- oder Pottaschelösung gesetzt hat, dass die Farbe weinroth geworden ist, erhitzt man, unter häufigem Umschwenken, zum wallenden Kochen, wodurch die Farbe in dem Maasse wieder blauer wird, als die Kohlensäure entweicht.

Man tröpfelt nun zu der fast kochenden Flüssigkeit weitere Probesäure hinzu, stellt zuweilen nochmals auf die Lampe und trifft so den Punkt der vollendeten Sättigung, oder richtiger der eben beginnenden Uebersättigung, welcher sich durch eine ins Gelbliche ziehende rothe Farbe der Flüssigkeit zu erkennen gibt, sehr leicht und ganz genau.

b. Auch ohne Erwärmen lässt sich der Punkt treffen, jedoch nicht ganz mit derselben Genauigkeit. Es ist hierbei nothwendig, dass der Kolben nicht zu klein sei. Man schwenkt nach jedesmaligem Eintröpfeln geschickt und tüchtig um und fährt mit dem Zusatze der Probesäure getrost fort, so lange das Roth der Flüssigkeit noch ins Violette spielt. Nähert man sich endlich dem Sättigungspunkte, so giesst man die Säure zweitropfenweise ein, macht nach jedem Zusatze mit einem eingetauchten Glasstab einen, besser nach einander zwei Flecken auf schön blaues Lackmuspapier, liest ab und schreibt die Zahl zwischen die Flecke. So fährt man fort, bis die Flecke ganz entschieden roth werden. Nun lässt man das Lackmuspapier trocken werden und betrachtet die niedrigste Zahl als die richtige, deren Flecke eben noch roth geblieben sind.

Als Regel hat man zu beachten, dass die Probesäure nach derselben Methode geprüft sein muss, nach der die Ausführung erfolgen soll. Aus diesem Grunde kann man eine nach §. 215 bereitete Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder Normal-Oxalsäure zum unmittelbaren und directen Titriren der Alkalien nicht anwenden.

2. *Bei Anwendung des Verfahrens auf Pottasche* ist noch Folgendes zu beachten.

Die Pottasche enthält ausser kohlensaurem (und ätzendem) Kali:

a. *neutrale Salze* (z. B. schwefelsaures Kali, Chlorkalium),
b. *alkalisch reagirende Salze*, z. B. kieselsaures, phosphorsaures Kali,
c. *in Wasser unlösliche Bestandtheile*, namentlich kohlensauren, phosphorsauren und kieselsauren Kalk.

Die in a. genannten Salze sind ohne Einfluss auf die Resultate, nicht so die in b. und c. genannten. Die letzteren können durch Filtriren entfernt werden, die in b. angeführten aber veranlassen einen geringen nicht zu beseitigenden Fehler, wenn man sich nur die Bestimmung des kohlensauren und kaustischen Alkalis zur Aufgabe gesetzt hat. In Bezug auf die Werthbestimmung der Pottasche kann man aber das Wort Fehler für viele Verwendungen nicht gelten lassen, da z. B. bei der Darstellung von Aetzlauge aus Pottasche durch Kochen ihrer Lösung mit Kalk auch das an Kieselsäure und Phosphorsäure gebundene Kali in Aetzkali übergeht.

Will man nicht bloss den Gehalt im Ganzen kennen lernen, sondern sein Urtheil in der Art vollständiger machen, dass man erfährt, ob die in

der Pottasche dem kohlensauren Kali beigemischten Substanzen nur fremde Salze sind, oder ob auch Wasser den Gehalt herabstimmt, so muss der alkalimetrischen Prüfung eine Wasserbestimmung (221. a.) vorhergehen. — Dieser letzte Satz gilt auch für Soda.

3. *Bei Anwendung des Verfahrens auf Soda* dagegen kommen folgende Umstände in Betracht.

Die nach der Leblanc'schen Methode dargestellte, in den Handel kommende Soda enthält, ausser kohlensaurem Natron, meistens oder immer Natronhydrat, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures und Thonerde-Natron, ferner nicht selten Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron *).

Von diesen Bestandtheilen erschweren die drei letztgenannten die Prüfung und machen sie mehr oder minder ungenau. Die Gegenwart derselben erforscht man einfach in folgender Art:

a. Man vermischt mit Schwefelsäure. Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt Schwefelnatrium an. Findet sich dies, so ist immer auch unterschwefligsaures Natron zugegen.

b. Man färbt verdünnte Schwefelsäure mit einem Tropfen Chamäleonlösung oder auch chromsaurer Kalilösung und fügt von der Soda hinzu, doch so, dass die Säure noch vorherrscht. Bleibt die Lösung roth, beziehungsweise rothgelb, so ist hierdurch die Abwesenheit, wird sie entfärbt, beziehungsweise grün, die Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron erwiesen.

c. Ob die in b. besprochene Reaction von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze herrührt, erforscht man, indem man eine klare Lösung der zu untersuchenden Soda mit Salzsäure übersättigt. Wird die Lösung nach einiger Zeit durch Abscheidung von Schwefel trübe (wobei gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt), so ist jedenfalls unterschwefligsaures (vielleicht jedoch ausserdem auch schwefligsaures) Salz zugegen. In Betreff der Nachweisung des schwefligsauren Natrons neben unterschwefligsaurem vergl. meine Anl. zur qual. Analyse 11. Aufl. S. 174.

Die durch die drei genannten Verbindungen entstehenden Fehler lassen sich einigermaassen umgehen, wenn man die abgewogene Sodaprobe mit chlorsaurem Kali glüht, bevor man sie sättigt. Hierdurch werden Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron verwandelt. — Sofern unterschwefligsaures Natron zugegen ist, veranlasst man aber hierdurch neuerdings ein falsches Resultat, indem dieses Salz bei seinem Uebergange in schwefelsaures Natron ein Aequivalent kohlensaures Natron zersetzt und dessen Kohlensäure austreibt: [$NaO, S_2O_2 + 4\,O$ (vom chlorsauren Kali herrührend) $+ NaO, CO_2 = 2\,(NaO, SO_3) + CO_2$].

*) Auch Cyannatrium findet sich öfters, jedoch meist nur in Spuren.

Die Gegenwart von kieselsaurem Natron und von Thonerde-Natron gibt sich meist schon dadurch zu erkennen, dass die Sodalösung, sobald sie mit Säure gesättigt wird, einen Niederschlag ausscheidet. — Beabsichtigt man in der Soda nur das kohlensaure und ätzende Natron zu bestimmen, so veranlasst die Gegenwart der beiden Verbindungen einen kleinen Fehler, während, wenn man die Werthbestimmung der Soda für manche Verwendungen im Auge hat, von einem durch diese Verbindungen veranlassten Fehler nicht gesprochen werden kann, vergl. 2.

§. 220.

Verfahren nach Fr. Mohr.

Anstatt die Alkalien mit einer Säure von bekanntem Wirkungswerthe direct zu titriren, kann man sie auch, wie dies Fr. Mohr*) zuerst vorgeschlagen hat, in der Art bestimmen, dass man sie anfangs mit titrirter Säure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und schliesslich den Ueberschuss der zugesetzten Säure mit Natronlauge zurücktitrirt.

Dieses Verfahren liefert sehr gute Resultate und eignet sich daher namentlich auch für wissenschaftliche Bestimmungen. Es erfordert die in §. 215 genannten Flüssigkeiten, d. h. eine Normalsäure und Normal-Natronlauge. Jede dieser Flüssigkeiten befindet sich in einer besonderen Quetschhahnbürette.

Das kohlensaure Alkali oder Alkalihydrat wird in Wasser gelöst und die Lösung mit einer gemessenen Menge Lackmustinctur schwach blau gefärbt. Man lässt jetzt zunächst soviel Normalsäure zufliessen, dass die Farbe violett wird, kocht, lässt weitere Säure zu, bis die Farbe entschieden gelbroth ist, und dann noch weitere, bis zu dem nächsten Cubikcentimeterstrich. — Das Alkali ist jetzt entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln, Hineinblasen und zuletzt Aussaugen der Luft im Kolben wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt.

Man lässt jetzt von der titrirten Natronlauge tropfenweise zufliessen, bis die Farbe eben hellblau geworden. Dieser Punkt wird leicht getroffen, wenn die Flüssigkeit frei von Kohlensäure und durch Lackmus nur schwach gefärbt ist, während man im entgegengesetzten Falle den Endpunkt nicht genau erreichen kann, da die eben blau gewordene Flüssigkeit längere Zeit hindurch immer wieder violett wird.

War die Natronlauge der Normalsäure gleichwerthig, so zieht man die verbrauchten CC. Natronlauge einfach ab von den verwendeten CC. Normalsäure. Der Rest der letzteren ist durch das vorhandene Alkali neutralisirt worden. War dagegen die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig, so berechnet man aus dem bekannten Verhältnisse beider, eine wie grosse Menge Säure im Ueberschuss zugefügt und schliesslich durch die zugesetzte Natronlauge neutralisirt worden ist.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 129.

Hatte man von den zu prüfenden Alkalien $^1/_{10}$ Aequivalente (H = 1) in Grammen abgewogen, also von Soda 5,3, von Pottasche 6,91, so sind die verbrauchten CC. Normalsäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt jener an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, denn 100 CC. der Normalsäure, enthaltend $^1/_{10}$ Aeq. Säure, würden gerade hinreichen $^1/_{10}$ Aeq. reines (100procentiges) kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zu neutralisiren. Hatte man beliebige andere Mengen von den Alkalien abgewogen, so führt eine kleine Rechnung zum Ziele.

Um die hierbei vorkommenden einfachen Rechnungen für alle Fälle klar zu machen, wähle ich den complicirtesten und setze voraus, dass die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig sei, sondern dass 2,2 CC. Natronlauge 1 CC. Normalsäure neutralisiren, sowie dass nicht $^1/_{10}$ Aeq., sondern 3,71 Grm. Pottasche abgewogen worden sind.

Es wurden zugefügt 48 CC. Normalsäure, zurücktitrirt 4,3 CC. Natronlauge. Der Ansatz

$$2,2 : 1 = 4,3 : x \;.\; x = 1,95$$

belehrt uns, dass 1,95 CC. Säure im Ueberschuss vorhanden waren. 48 — 1,95 = 46,05 CC. sind somit durch die Pottasche in Anspruch genommen worden. Der Ansatz

$$3,71 : 46,05 = 6,91\ (^1/_{10}\ \text{Aeq. } KO, CO_2) : x \;.\; x = 85,77$$

besagt endlich, dass die Pottasche 85,77 Proc. kohlensaures Kali enthält.

Bezüglich einiger zuweilen empfehlenswerthen Abweichungen in der Ausführung vergl. Seite 725.

II. Gewichtsanalytische Methode nach Fresenius und Will*).

§. 221.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man die Quantität des kohlensauren Alkalis in der Pottasche und Soda aus dem Kohlensäurequantum bestimmt, welches sie enthalten. — Bedingung bei demselben ist demnach, dass alles Alkali, welches den genannten Handelsartikeln Werth verleiht, als neutrales kohlensaures Salz vorhanden und kein anderweitiges kohlensaures Salz zugegen ist. Sind diese Bedingungen nicht von vornherein gegeben, so müssen sie auf geeignete Weise herbeigeführt werden.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht genau nach der auf S. 363 aa. beschriebenen Weise (kann aber natürlich auch nach einer anderen, z. B. nach der Seite 367 e. beschriebenen ausgeführt werden). Man wählt die Kölbchen des in Fig. 69 abgebildeten Apparates nicht zu klein, *A* kann 4 bis 5 Loth, *B* 3 bis 4 Loth Wasser fassen. — Es ist zweckmässig (nicht aber nothwendig), der Kohlensäurebestimmung eine Wasserbestimmung vorhergehen zu lassen.

*) Vergl. das S. 729 in der Anmerkung genannte Werkchen, in welchem das, was hier kurz gegeben wird, weitläufig beschrieben und erklärt ist.

1. *Prüfung der Pottasche.*

a. Wasserbestimmung.

Man wägt 8 bis 10 Grm. der zu prüfenden Pottasche in einem bedeckten Eisen- oder Platinschälchen ab, nimmt den Deckel weg, erhitzt andauernd gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist (bis eine über die Probe gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt), bedeckt das Schälchen, lässt es unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme ist gleich dem entwichenen Wasser. Hat man genau 10 Grm. abgewogen, so geben die Decigramme entwichenen Wassers den Wassergehalt der Pottasche geradezu in Procenten an.

b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in a. erhaltenen, wasserfreien Rückstande wägt man 6,283 Grm. ab und bestimmt die darin enthaltene Kohlensäure nach S. 363 aa. — Dividirt man die Anzahl der entwichenen Centigramme Kohlensäure durch 2, so erhält man ohne weitere Rechnung den Gehalt der Pottasche an kohlensaurem Kali. — Gesetzt also, 6,283 Grm. Pottasche hätten gegeben 1,80 Grm. Gewichtsverlust des Apparates, oder, was dasselbe ist, Kohlensäure, so enthielte die Pottasche $^{180}/_{2} = 90$ Proc. kohlensaures Kali. — Zieht man es vor, nicht gerade 6,283 Grm., sondern eine beliebige Menge Pottasche abzuwägen, so ermittelt man später aus dem gefundenen Resultate durch Rechnung, wie viel 6,283 Grm. Pottasche Kohlensäure geliefert haben würden.

Enthält eine Pottasche kohlensauren Kalk (was nur sehr selten der Fall ist), so löst man sie in Wasser, filtrirt und verfährt mit dem eingeengten Filtrat nach b. — Bei Gegenwart von Schwefelkalium und Aetzkali verfährt man wie unter gleichen Umständen bei Soda (s. 2.).

2. *Prüfung der Soda.*

Man verfährt im Allgemeinen ebenso wie bei Pottasche. Von dem wasserfreien Rückstande hat man 4,817 Grm. abzuwägen, wenn man durch Halbirung der Centigramme Kohlensäure den Procentgehalt an kohlensaurem Natron unmittelbar finden will.

Enthält eine Soda Schwefelnatrium, *schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron* oder *Chlornatrium* in grösserer Menge, so beseitigt man deren störenden Einfluss nach Seite 364.

Enthält eine Soda kaustisches Natron, was man daran erkennt, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum alkalisch reagirt, so bleibt die Wasserbestimmung unverändert, die Kohlensäurebestimmung aber erfordert eine Ueberführung des Natronhydrats in kohlensaures Natron. Man wägt zu dem Ende von dem durch gelindes Glühen entwässerten Rückstande 4,817 Grm. ab, reibt dieselben mit 3 bis 4 Thln.

reinen Quarzsandes und etwa $^1/_3$ gepulverten kohlensauren Ammons zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spült den Mischungsmörser mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit soviel Wasser als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlensaures Ammon mehr. — Enthält eine Soda neben Aetznatron Schwefelnatrium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Aetzammon, um das anderthalbfach-kohlensaure Ammon in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Natron übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines stumpfen Messers ganz leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in den Kolben *A*, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. — Der zugesetzte Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müsste man nicht allein beim Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig sein, sondern man hätte auch grosse Mühe, die eingetrocknete Masse vollständig aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. — Am leichtesten gelingt die letztere Operation, wenn man vor dem Einbringen der Mischung das Eisenschälchen in der Art innen mit feinem Sande auskleidet, dass man es befeuchtet, Sand hineinbringt und den Ueberschuss wieder herausschüttet.

§. 222.

Es bleibt jetzt noch übrig zwei Fragen zu besprechen, welche bei der Prüfung der Pottasche und Soda von Wichtigkeit sind. Die erste betrifft die gesonderte Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem vorhanden sein kann, — die zweite die Bestimmung des kohlensauren Natrons neben kohlensaurem Kali.

C. Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem in Soda oder Pottasche enthalten sein kann.

Sowohl in manchen Pottaschen als namentlich in vielen Sodasorten findet man gegenwärtig neben kohlensauren auch ätzende Alkalien, und sehr häufig kommt man in die Lage, den Gehalt an letzteren bestimmen zu sollen, indem es z. B. dem Seifenfabrikanten gar nicht gleichgültig ist, ein wie grosser Theil der Soda ihm schon kaustisch geliefert wird. Diese Frage lässt sich am einfachsten in der Art entscheiden, dass man die in §. 219 oder §. 220 angegebene Methode mit der in §. 221 beschriebenen verbindet, d. h. nach einer der ersteren die Gesammtmenge des kaustischen und kohlensauren Alkalis, ausgedrückt in Procenten an kohlensaurem Kali oder Natron, — nach letzterer aber — natürlich ohne

vorhergehende Behandlung mit kohlensaurem Ammon — die Menge der Kohlensäure und somit des wirklich vorhandenen kohlensauren Alkalis bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die Menge kohlensauren Alkalis an, welcher das vorhandene kaustische entspricht. Will man das kohlensaure Natron auf wasserfreies Aetznatron berechnen, so ist es mit 0,5849, will man es auf Natronhydrat berechnen, mit 0,7547 zu multipliciren. Kohlensaures Kali liefert, mit 0,6817 multiplicirt, Kali, — mit 0,8119 multiplicirt, Kalihydrat.

Man ersieht leicht, dass man auch nur mit der in §. 221 angegebenen Methode den vorliegenden Zweck erreichen kann, indem man in einer abgewogenen Probe die Kohlensäure geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammon bestimmt.

Auch auf rein maassanalytischem Wege lässt sich der Zweck erreichen und zwar mit Hülfe derselben Grundlage, welche wir bereits oben bei Prüfung der Soda auf Aetznatron kennen gelernt haben.

Man wägt drei Zehntel-Aequivalente von der Pottasche oder Soda ab, also 20,73 Grm. Pottasche oder 15,9 Grm. Soda, löst sie in einem 300 CC. fassenden Kolben in Wasser, füllt auf bis zur Marke, schüttelt, lässt die Flüssigkeit bei Luftabschluss absitzen und nimmt zwei Mal je 100 CC. derselben heraus. In der einen Portion bestimmt man die Gesammtmenge des kohlensauren und ätzenden Kalis nach §. 220, und erfährt aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure den Gehalt an ätzendem + kohlensaurem Alkali, ausgedrückt in Procenten des letztern. Die andere Portion bringt man in einen 300 CC. fassenden Messkolben, fügt 100 CC. Wasser, dann so viel Chlorbaryumlösung zu, bis durch weitere kein Niederschlag mehr entsteht, giesst Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt bei Luftabschluss absitzen*), misst 100 CC. der überstehenden klaren Flüssigkeit (in dem jetzt die dem Aetzkali entsprechende Menge Aetzbaryt enthalten ist) ab, setzt etwas Lackmustinctur, dann Normalsalzsäure zu, bis sauer. Man titrirt jetzt mit Normalnatronlauge zurück, und erfährt so die durch den Aetzbaryt in Anspruch genommene Zahl von Cubikcentimetern Normalsäure. Multiplicirt man dieselben mit 3 (denn man hatte ja nur $^1/_3$ der zweiten Portion zu dem Versuche verwendet), so ergibt sich der Procentgehalt an Aetzalkali, ausgedrückt in kohlensaurem Kali oder Natron, und zieht man diese Zahlen ab von den in der ersten Portion gefundenen, so gibt die Differenz dasjenige kohlensaure Kali oder Natron an, welches als solches zugegen war. Um das vorhandene Aetzalkali im wasserfreien oder hydratischen Zustande zu erhalten, braucht man jetzt nur die gefundenen und ihm äquivalenten Mengen des kohlensauren Kalis oder Natrons mit den Zahlen zu multipliciren, welche bei der ersten Methode angeführt worden sind.

*) Filtriren durch ein trockenes Filter lässt das Aetzalkali etwas zu niedrig finden, da das Papier Aetzbaryt zurückhält (A. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 83. 384; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 84.).

D. Bestimmung von kohlensaurem Natron neben kohlensaurem Kali.

Die theurere Pottasche wird zuweilen mit der billigeren Soda verfälscht, und die alkalimetrischen Verfahrungsweisen gestatten nicht, einen solchen Zusatz zu entdecken; sie lassen vielmehr die zugesetzte Soda finden, ausgedrückt in einer äquivalenten Menge kohlensauren Kalis. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um den Natrongehalt einer Pottasche auf eine einfache Art zu bestimmen *), aber keine, die wirklich befriedigt hat.

Auf folgende Weise wird man den Zweck ziemlich rasch und dabei genau erreichen. Man löst 6,25 Grm. der gelinde geglühten Pottasche in Wasser, filtrirt in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, setzt Essigsäure zu bis zum geringen Vorwalten, erwärmt bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, tröpfelt zu der noch heissen Flüssigkeit so lange essigsaures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mehr entsteht, lässt erkalten, füllt Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und bringt 200 CC. des Filtrates, entsprechend 5 Grm. Pottasche, wieder in einen $^1/_4$ Liter-Kolben. Man setzt gutes Schwefelwasserstoffwasser zu bis zur Marke und schüttelt. Geschah der Zusatz des essigsauren Bleioxyds nur einigermaassen vorsichtig, so riecht die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff und enthält kein Blei mehr, im andern Falle müsste man noch Schwefelwasserstoffgas einleiten. Nach dem Absitzen des Schwefelbleies filtrirt man durch ein trockenes Filter. — Je 50 CC. dieses Filtrates entsprechen 1 Grm. Pottasche. Man verdampft jetzt 50 CC. desselben unter Zusatz von 10 CC. Salzsäure von 1,10 specif. Gewicht in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt nach Auflegung eines Deckels, wägt, erfährt so die Summe des Chlorkaliums und Chlornatriums, welche 1 Grm. Pottasche liefert, und ermittelt alsdann den Gehalt der einzelnen mittelst der Methode der indirecten Analyse, indem man den Chlorgehalt maassanalytisch feststellt (§. 141. I. b.). Art der Berechnung §. 200.

3. Anwendung der Alkalimetrie zur Bestimmung alkalischer Erden.

§. 223.

Ebenso wie die Alkalien lassen sich auch die alkalischen Erden mit Hülfe einer Normalsäure bestimmen, wenn sie im reinen oder kohlensauren Zustande vorhanden sind. Zur Bestimmung der Magnesia kann Normalschwefelsäure angewandt werden, zur Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks bedient man sich der Normalsalzsäure oder der Nor-

*) Vergl. Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl. I, 443.

malsalpetersäure. Um 1 Liter der letzteren zu bereiten, bedarf man zunächst einer verdünnten reinen Salpetersäure von etwa 1,04 specif. Gewicht, sodann einer Normalnatronlauge (oder wenigstens einer Natronlauge, deren Beziehung zu Normalschwefelsäure, Normalsalzsäure oder Normaloxalsäure genau bekannt ist).

Man messe mittelst einer Quetschhahnbürette 20 CC. der Salpetersäure ab, färbe sie mit Lackmustinctur schwach roth und lasse jetzt aus einer zweiten Bürette von der Normalnatronlauge zufliessen, bis eben blau. Denselben Versuch wiederholt man zu grösserer Sicherheit. Nehmen wir an, 20 CC. der Salpetersäure hätten erfordert 24 CC. der Normalnatronlauge, so müssen zu je 20 Raumtheilen der ersteren noch 4 Raumtheile Wasser gefügt werden, um sie auf die Stärke der Normalsäure herabzustimmen. Das Verdünnen geschieht nach der Art, welche Seite 719 für die Normalschwefelsäure angegeben worden ist. — Nach dem Verdünnen messe man wieder 20 CC. ab und neutralisire neuerdings mit Normalnatronlauge. Man muss jetzt genau 20 CC. von letzterer gebrauchen. Der Vorsicht halber ist es gut, die fertige Normalsalpetersäure nach der Seite 722 angeführten Art auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die Normalsalpetersäure hat der Normalsalzsäure gegenüber nur den Vorzug, dass aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit beim Kochen weniger leicht Säure sich verflüchtigt, als aus einer freie Salzsäure enthaltenden. Operirt man jedoch richtig, d. h. erhitzt man eine Flüssigkeit erst dann zum Sieden, wenn sie nur noch einen ganz kleinen Ueberschuss an freier Säure enthält, so ist auch bei Anwendung der Salzsäure kein Verlust zu befürchten.

Liegt eine alkalische Erde im reinen Zustande zur Gehaltsbestimmung vor, so wägt man eine bestimmte Menge ab, setzt, nach Zufügen von Wasser, aus einer Quetschhahnbürette Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure zu, bis die alkalische Erde gelöst ist, und die mit etwas Lackmus gefärbte Flüssigkeit geröthet erscheint, titrirt mit Natronlauge zurück bis blau, zieht die Natronlauge von der Salpetersäure ab und setzt alsdann an: 1000 CC. entsprechen 76,5 Baryt, — 51,75 Strontian, 28 Kalk oder 20 Magnesia, wie die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure : x Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. — Sollte man den Punkt beim Rücktitriren mit Natronlauge das erste Mal etwa nicht genau getroffen haben, so lasse man nochmals 1 CC. Säure zufliessen und titrire wiederum mit Natronlauge bis blau.

Hat man mit kohlensauren alkalischen Erden zu thun, so erwärmt man die abgewogene Menge in einem Kolben mit Wasser und lässt alsdann aus der Quetschhahnbürette die Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure in kleinen Portionen zufliessen. Wenn die Substanz gelöst ist, und somit die Säure vorwaltet, fügt man erst etwas Lackmustinctur, dann Normalnatronlauge zu, bis nur noch ein kleiner Ueberschuss, ein halber oder ganzer Cubikcentimeter etwa, freier Säure vorhanden ist, dann erhitzt man zum Kochen, schwenkt um, setzt das Kochen

einige Minuten hindurch fort, um alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit und dem Kolben auszutreiben, und titrirt schliesslich mit Natronlauge zurück, bis eben blau. — Als Anhaltspunkt zur Berechnung dient die Thatsache, dass 1000 CC. Normalsäure 98,5 Grm. kohlensaurem Baryt, — 73,75 Grm. kohlensaurem Strontian, — 50 Grm. kohlensaurem Kalk oder 42 Grm. kohlensaurer Magnesia entsprechen.

Will man alle Rechnung vermeiden, so kann man geradezu die $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aequivalente der reinen oder kohlensauren alkalischen Erden (H = 1), ausgedrückt in Grammen, abwägen; im ersten Falle entsprechen die ganzen, im zweiten die halben Cubikcentimeter der Normalsäure den Procenten.

4. Analyse der rohen Soda.

§. 224.

Die Analyse der rohen Soda, d. h. der nach dem Leblanc'schen Verfahren erhaltenen Schmelze, bietet in Folge ihrer ziemlich complicirten Beschaffenheit eine nicht ganz leichte Aufgabe dar, zumal die Analyse dann nicht viel Aufschluss über die Natur der Schmelze liefern würde, wenn sie, unbekümmert um die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Körper, die Bestandtheile nur nach ihrer Menge im Ganzen ermittelte. Soll die Analyse für den Sodafabrikanten von Interesse sein, so muss vielmehr aus derselben hervorgehen, welche Bestandtheile bei richtigem Auslaugen mit Wasser in die Lösung übergehen und welche zurückbleiben.

I. Will man nur die in die Lauge übergehenden Körper untersuchen, so zerreibe man die rohe Soda sehr fein, bringe 53 Grm. (1 Aequivalent) in einen 1000 CC. fassenden Messkolben, fülle denselben mit Wasser von 45 bis 50° C.*) bis zum Halse, verstopfe gut und schüttele tüchtig und oft wiederholt. Nach einigen Stunden, wenn die Flüssigkeit bis zu mittlerer Temperatur erkaltet ist, füllt man mit kaltem Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt und lässt dann absitzen.

In der Lauge befindet sich in der Regel neben kohlensaurem Natron, Natronhydrat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures Natron und Thonerdenatron.

Häufig begnügt man sich damit, die Summe der Säure neutralisirenden Natronverbindungen, ausgedrückt in der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons, einerseits, die Summe der Jod in Jodwasserstoffsäure, beziehungsweise Jodmetall, verwandelnden Schwefelverbindungen andererseits zu bestimmen. In dem Falle genügen folgende Versuche:

a. 50 CC. (entsprechend 2,65 Soda) der klaren Lauge werden mittelst einer Pipette herausgenommen und alkalimetrisch geprüft (§. 220).

*) Bei dieser Temperatur pflegt man auch in den Fabriken auszulaugen.

Da 2,65 Soda $^1/_2$ Zehntel-Aequivalent ist, so braucht man die Zahl der Cubikcentimeter Säure nur zu verdoppeln, um das Säure sättigende Natron ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natrons zu erhalten.

b. 50 CC. werden in einem Kolben mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt und vorsichtig unter stetem Umrühren Essigsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit kaum mehr Curcumapapier bräunt. Die Flüssigkeit enthält alsdann essigsaures und doppelt-kohlensaures Natron. Man fügt dünnen Stärkekleister und dann titrirte Jodlösung (Seite 399, 3) zu, bis eben blau. Das verbrauchte Jod ist das Maass für Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zusammen.

Wünscht man über die Natur der säureabstumpfenden und der Jod in Anspruch nehmenden Verbindungen genauere Auskunft, so muss man zu den beschriebenen noch die folgenden Bestimmungen fügen.

c. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Chlorbaryumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, füllt mit Wasser auf bis zur Marke, verstopft, lässt absitzen, zieht 250 CC. der klaren Flüssigkeit, entsprechend 2,65 Grm. Soda, ab, und prüft alkalimetrisch (§. 220). Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure, multiplicirt mit 2, geben das vorhandene Aetznatron an, ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natrons, und, wenn man diese mit 0,7547 multiplicirt, ausgedrückt in Natronhydrat.

d. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Zinkvitriollösung, welche mit Kalilauge bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages versetzt worden, bis ein ziemlich starker Niederschlag entstanden und somit aller Schwefel des Schwefelnatriums ausgefällt ist. Man füllt alsdann mit Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt, lässt absitzen, zieht 250 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) klar ab, säuert mit Essigsäure an, setzt Stärkekleister, dann titrirte Jodlösung zu bis blau. — Aus der so verbrauchten Jodmenge ergibt sich die Menge des schwefligsauren Natrons (1 Aeq. Jod = 127 entspricht 1 Aeq. NaO,SO_2 = 63), und aus der Differenz der hier und der in b. verbrauchten Jodmenge findet man das Schwefelnatrium (1 Aeq. Jod = 127 entspricht 1 Aeq. NaS = 39 *).

e. 100 CC. verdampft man unter Zusatz von reinem Salpeter zur Trockne, erhitzt eben zum Schmelzen, um Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron überzuführen, löst die geschmolzene Masse in Wasser, filtrirt in einen 100 CC. fassenden Kolben oder Cylinder und bestimmt in 100 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) das Chlor im Chlornatrium nach §. 141. b. α., in den übrigen 100 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. Von der erhaltenen ist die abzuzie-

*) Ganz in derselben Art lässt sich auch unterschwefligsaures Natron neben Schwefelnatrium in Rohlaugen bestimmen.

hen, welche dem Schwefel des Schwefelnatriums und des schwefligsauren Natrons entspricht.

f. 100 CC. säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab und bestimmt im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a.

Bei der Berechnung und Zusammenstellung bindet man die Kieselsäure und die Thonerde an Natron zu NaO, SiO_2 und NaO, Al_2O_3, berechnet den Natrongehalt dieser Verbindungen wie den des Natronhydrats und Schwefelnatriums auf die äquivalenten Mengen kohlensauren Natrons, zieht deren Summe ab von der in a. erhaltenen Procentzahl und erhält so als Rest das wirklich vorhandene kohlensaure Natron.

Will man in Sodalaugen den Gehalt des Schwefelnatriums allein bestimmen, so kann man sich auch des folgenden von Lestelle *) angegebenen, rasch zum Ziele führenden Verfahrens bedienen. Man versetzt die zu prüfende Lauge mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und lässt tropfenweise von einer ammoniakalischen Silberlösung zufliessen, bis eben aller Schwefel ausgefällt ist. Nähert man sich dem Punkte, so filtrirt man eine Probe ab, prüft diese, und fährt so fort, bis man bei Zusatz weiterer Silberlösung nur noch eine schwache Trübung erhält. Löst man 2,768 Grm. reines Silber, oder 4,3575 Grm. reines salpetersaures Silberoxyd zum Liter, so entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligr. Schwefelnatrium.

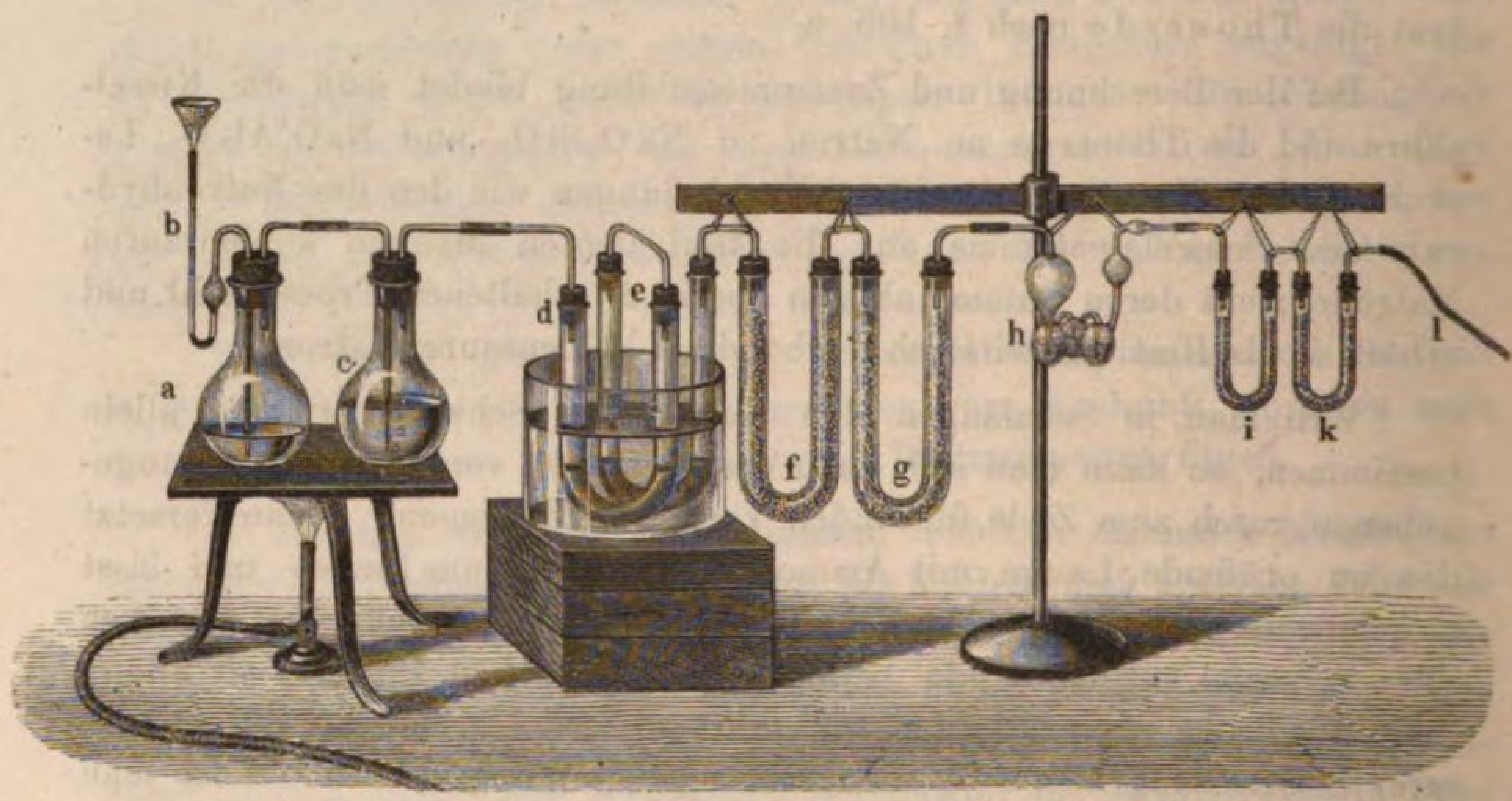
II. Will man auch den in Wasser unlöslichen Rückstand untersuchen, so digerirt man 26,5 Grm. der fein zerriebenen rohen Soda mit Wasser in der in I. beschriebenen Art, in einer gewöhnlichen, etwa 300 CC. fassenden Kochflasche. Nach mehrstündigem Digeriren giesst man die klare, kalt gewordene Lauge durch ein faltiges Filter in einen 500 CC. fassenden Kolben ab und wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. — Man lässt ihn dabei so weit es geht im Kolben und beeilt die Operation. Sobald das mit der Lauge zusammentreffende Waschwasser anfängt sich zu trüben, hört man mit dem Auswaschen auf, füllt den die Lauge enthaltenden Kolben bis zur Marke, schüttelt und bewahrt die Flüssigkeit einstweilen auf, um sie alsdann nach I. zu untersuchen. Man breitet nun ungesäumt das Filter auf einer Glasplatte aus und spritzt dessen Inhalt durch den Trichter in die den Rest des Niederschlages enthaltende Kochflasche, welche alsdann als *a* in den in Fig. 169 (a. f. S.) dargestellten Apparat eingeschaltet wird.

b ist ein in der Biegung durch etwas Quecksilber abgesperrtes Trichterrohr, dessen Trichter mit der Röhre durch ein Stückchen Kautschukschlauch verbunden ist, *c* und die U-Röhren *d* und *e* enthalten eine kalt

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 94.

gesättigte Lösung von schwefelsäurefreiem neutralem essigsaurem Kupferoxyd und zwar zusammen mindestens 500 CC., — *f* enthält schwefelsäuregetränkten Bimsstein, *g* Chlorcalcium, *h* ist ein gewogener Geissler'scher

Fig. 169.



Kaliapparat (Seite 583), *i* ein gewogenes, Natronkalk und oben im Ausgangsschenkel Chlorcalcium enthaltendes Rohr (S. 584), *k* ein nicht gewogenes Natronkalk enthaltendes Schutzrohr. Nachdem der Apparat hergerichtet ist, füllt man den Trichter von *b* mit verdünnter Salzsäure und veranlasst, indem man an *l*, am besten mit dem Munde, saugt, deren Einfliessen in *a*. Sofort beginnt eine lebhafte Gasentwickelung, das Schwefelwasserstoffgas wird in *c* und *d* absorbirt, die Flüssigkeit in *e* bleibt meistens ungefällt, den Wasserdampf halten *f* und *g* zurück, die Kohlensäure wird von *h* und *i* aufgenommen. Man lässt allmählich auf gleiche Art weitere Salzsäure nach *a* gelangen, bis die Zersetzung des Rückstandes beendigt ist. Dann erhitzt man die Eisenplatte, auf welcher *a* und *c* stehen, bis die Flüssigkeiten gelinde sieden, stellt *d* und *e* in ein Gefäss mit heissem Wasser, ersetzt den Trichter auf *b* durch ein Natronkalkrohr, verbindet *l* mit einem Aspirator und saugt etwa 6 Liter Luft durch den Apparat.

Nach dem Erkalten wägt man *h* und *i* und erfährt so den Gehalt an Kohlensäure, dann filtrirt man das gefällte Schwefelkupfer durch ein Faltenfilter ab, wirft das Filter sammt Niederschlag, ohne denselben auszuwaschen in eine Kochflasche, oxydirt ihn darin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (Seite 417 *β*), bringt die Flüssigkeit auf 1 Liter, mischt und bestimmt in 100 CC. (entsprechend 2,65 Grm. Soda) die dem Schwefel im Rückstande äquivalente Menge Schwefelsäure nach §. 132.

Es bleibt jetzt noch die in dem Zersetzungskolben enthaltene Lösung zu untersuchen. Man filtrirt sie durch ein gewogenes Filter in einen Li-

terkolben ab, wäscht den Rückstand aus, trocknet bei 100° C., erfährt so Sand und Kohle, nach dem Glühen aber den Sand allein und somit aus der Differenz die Kohle.

Die Lösung wird auf 1 Liter gebracht und gemischt.

a. 200 CC. derselben, entsprechend 5,3 Grm. Soda, werden unter Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie üblich abgeschieden, dann Eisenoxyd und Thonerde durch Ammon gefällt (§. 161. 4). Nachdem sie gewogen, schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, bestimmt in der Lösung der Schmelze das Eisen maassanalytisch und findet die Thonerde aus der Differenz. In dem von dem Ammonniederschlage getrennten Filtrate bestimmt man den Kalk und, wenn solche anwesend, die Magnesia sowie das im Rückstand stets in geringer Menge vorhandene Natron nach §. 299. 4 (Seite 688).

Bei der Berechnung und Zusammenstellung bindet man das Eisen an Schwefel zu FeS, den Rest des Schwefels an Calcium, die Kohlensäure an Kalk, von dem Reste des Kalks ist 1 Aeq. mit je 3 Aeq. Schwefelcalcium zu basischem Schwefelcalcium $3CaS, CaO$ verbunden, ein etwa bleibender kleiner Rest Kalk kann unverbunden aufgeführt werden, ebenso Kieselsäure, Thonerde und Natron, da es schwer zu entscheiden ist, in Form welcher Verbindungen diese Körper in dem Rückstande sind.

Als Beispiel der Zusammenstellung theile ich die Resultate einer nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analyse mit*).

Bestandtheile der Lauge:	NaO, CO_2	31,982	
	NaO, HO	6,104	
	NaO, SiO_2	1,019	
	NaO, Al_2O_3	1,080	
	NaS	0,133	
	NaO, SO_2	0,216	
	$NaCl$	0,288	
			40,822
Bestandtheile des Rückstandes:	$3CaS, CaO$	40,726	
	CaO, CO_2	10,234	
	CaO	0,516	
	FeS	0,916	
	SiO_2	0,377	
	Al_2O_3	0,671	
	NaO	0,641	
	Kohle	3,528	
	Sand	1,417	
			59,026
			99,848

*) Die rohe Soda stammte aus der Fabrik von F. Werrotte u. Co. in Haspe.

5. Chlorometrie.

§. 225.

Der im Handel vorkommende Bleichkalk enthält unterchlorigsauren Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat. Die beiden letzteren sind zum grössten Theil mit einander zu basischem Chlorcalcium verbunden. In frisch bereitetem, vollkommen normalem Chlorkalke steht unterchlorigsaurer Kalk zu Chlorcalcium in dem Verhältnisse wie 1 Aeq. zu 1 Aeq. Solcher Chlorkalk liefert mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht seinen ganzen Gehalt an Chlor als freies Chlor; denn

$$CaO,ClO + CaCl + 2HO,SO_3 = 2CaO,SO_3 + 2HO + 2Cl.$$

Wird Chlorkalk aufbewahrt, so ändert sich allmählich das Verhältniss zwischen unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, jener nimmt ab, dieses zu; es ist daher schon aus diesem Grunde und abgesehen von anfänglicher Verschiedenheit natürlich, dass der Chlorkalk des Handels von ungleicher Beschaffenheit ist und beim Behandeln mit Säuren bald mehr, bald weniger Chlor liefert. Da nun letzteres allein seinen Werth bedingt, und da der Chlorkalk Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrikation und eines bedeutenden Handels ist, so fühlte man bald das Bedürfniss einfache Mittel kennen zu lernen, welche den Werth des Chlorkalks, d. h. seinen Gehalt an wirkendem Chlor, zu erkennen gäben. Die Gesammtheit dieser Methoden pflegt man unter der Benennung Chlorometrie zusammenzufassen.

Die Anzahl der chlorometrischen Methoden ist so gross, dass ich darauf verzichte, alle in Vorschlag gekommenen hier anzuführen. Ich begnüge mich damit, diejenigen zu beschreiben, welche sich entweder durch leichte Ausführung oder besondere Sicherheit im Resultate auszeichnen, oder welche deshalb Erwähnung verdienen, weil sie im praktischen Verkehr sich eingebürgert haben. Ich werde bei den einzelnen Gelegenheit finden, ihre Vorzüge und Mängel zu besprechen.

Zuvor mache ich darauf aufmerksam, dass man die Resultate der Chlorkalkprüfung in verschiedener Weise auszudrücken pflegt. Während man nämlich in der Wissenschaft einen Chlorkalk gewöhnlich in der Art charakterisirt, dass man seinen Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtsprocenten angibt, taxirt und verkauft man denselben im praktischen Leben in der Regel nach chlorometrischen Graden. Diese von Gay-Lussac herrührende Bezeichnungsweise gibt an, wieviel Liter Chlorgas von 0^0 und 0,76 Met. Druck in 1000 Grm. Chlorkalk enthalten sind.

Beide Bezeichnungen lassen sich leicht auf einander zurückführen, da man ja weiss, dass 1 Liter Chlorgas von 0^0 und 0,76 Met. 3,17763 Grm. wiegt.

So enthält z. B. ein Chlorkalk von 90^0 $3{,}17763 \times 90 = 285{,}986$ Grm. Chlor in 1000 Grm., also 28,59 in 100, und ein Chlorkalk, wel-

cher 34,2 Gewichtsprocente Chlor enthält, hat 107,6 Grade, denn da 100 Grm. 34,2 Grm. Chlor enthalten, enthalten 1000 Grm. 342. Diese sind aber $= \frac{342}{3,17763}$, d. i. $= 107,6$ Liter.

Bereitung der Chlorkalklösung.

Die Bereitung der Chlorkalklösung geschieht für alle Methoden am besten auf gleiche Art und zwar zweckmässig auf folgende:

Man wägt 10 Grm. Chlorkalk, reibt ihn mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt in den 1 Liter fassenden Messkolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser ab, spült zuletzt den Inhalt der Reibschale sorgfältig in den Kolben, füllt ihn bis zur Marke, schüttelt die milchige Flüssigkeit und wendet sie geradezu, d. h. ohne sie absitzen zu lassen, an. So oft man neue Portionen derselben abmisst, schüttelt man zuvor um. Man erhält auf diese Art viel constantere und richtigere Resultate, als wenn man, wie dies in der Regel vorgeschrieben wird, die Lösung absitzen lässt und nur den geklärten Theil verwendet. Man kann sich von dem Gesagten leicht überzeugen, wenn man zwei Versuche, den einen mit der klaren abgegossenen Lösung, den anderen mit der rückständigen trüben Mischung macht. So zeigte z. B. bei directen Versuchen die abgegossene Lösung einen Gehalt des Chlorkalks von 22,6, die rückständige Mischung von 25,0, — die gleichförmig gemischte von 24,5 Proc.

Von der so bereiteten Chlorkalklösung entspricht 1 CC. 0,01 Grm. Chlorkalk.

A. Methode von Gay-Lussac (etwas modificirt).

§. 226.

Dieses Verfahren, welches noch vor nicht langer Zeit in den meisten Fabriken eingeführt war, beruht auf dem Umstande, dass Chlor, bei Gegenwart von Wasser mit arseniger Säure zusammenkommend, Arsensäure und Chlorwasserstoff liefert:

$$AsO_3 + 2Cl + 2HO = AsO_5 + 2HCl.$$

1 Aeq. arseniger Säure = 99 bedarf somit 2 Aeq. Chlor = 70,92, um in Arsensäure überzugehen, oder in anderm Ausdrucke, 100 Gewichtstheile Chlor oxydiren 139,6 arsenige Säure. Kennt man somit das Quantum einer Chlorlösung, welches erforderlich ist, um eine bestimmte Menge arseniger Säure in Arsensäure zu verwandeln, so kennt man damit auch den Gehalt der Lösung an Chlor. — Die arsenige Säure wendet man am besten in Lösung an und bereitet sich eine solche von bekanntem Gehalt folgendermaassen.

a. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löse in einem Literkolben 13,96 Grm. reine arsenige Säure in Natron- oder Kalilauge, verdünne die Lösung, füge Salzsäure zu bis stark sauer, dann Wasser bis zur Marke und schüttle. Von dieser Lösung enthalten 10 CC. 0,1396 arsenige Säure, entsprechend 0,1 Grm. Chlor.

b. *Ausführung des Versuchs.*

Man misst von der in a. genannten Lösung 10 CC. ab, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten, färbt die Flüssigkeit mit einem Tropfen schwefelsaurer Indiglösung blau und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung unter stetem Umrühren zu, bis die blaue Farbe fast verschwunden ist. Man bringt nun nochmals einen Tropfen Indiglösung hinzu und tröpfelt jetzt aufs Neue Chlorkalklösung ein, bis die Flüssigkeit sich plötzlich gänzlich entfärbt und auch durch Zusatz eines sehr kleinen Tropfens Indiglösung nicht mehr gefärbt wird. Die verbrauchte Chlorkalklösung hat 0,1 Grm Chlor enthalten. Setzen wir den Fall, es seien 40 CC. verbraucht worden. Da nun jeder Cubikcentimeter 0,01 Grm. Chlorkalk entspricht, so findet man den Gehalt des Chlorkalks an Gewichtsprocenten Chlor nach dem Ansatze:

$$0{,}40 : 0{,}10 = 100 : x$$
$$x = 25,$$

oder man dividirt einfach mit den verbrauchten CC. Chlorkalklösung in 1000, um den Gehalt an wirkendem Chlor in Procenten zu finden.

Diese Methode gibt zwar befriedigende Resultate, es gehört aber einige Uebung dazu, um den Punkt der beendigten Ueberführung mit vollkommener Sicherheit zu treffen, auch entwickelt sich leicht ein wenig Chlor. Der letzte Fehler wird grösser, wenn man, wie dies gewöhnlich geschieht, mit concentrirterer Chlorkalklösung operirt (Analyt. Belege Nr. 107).

B. Methode von Penot*).

§. 227.

Dieselbe gründet sich ebenfalls auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, aber sie lässt dieselbe in alkalischer Lösung vollbringen. Zur Erkennung der beendigten Reaction bedient man sich des Jodkaliumstärkepapiers.

a. *Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers.*

Der ursprünglich von Penot angegebenen Methode ist die folgende Bereitungsweise vorzuziehen.

*) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1852. Nr. 118; — Dingler's polyt. Journ. 127. 134.

Man rührt 3 Grm. reine Kartoffelstärke mit 250 CC. kalten Wassers an, kocht damit unter Umrühren, fügt die Lösung von 1 Grm. Jodkalium und 1 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron hinzu, verdünnt das Ganze auf 500 CC., tränkt mit dieser Lösung Streifen feinen weissen Druckpapiers, lässt dieselben trocknen und bewahrt sie in einem verschlossenen Glase auf.

b. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löst 4,436 Grm. reine arsenige Säure mit 13 Grm. reinem, krystallisirtem kohlensaurem Natron und 6 bis 700 CC. Wasser in der Wärme auf und verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser genau auf 1 Liter. Jeder CC. enthält alsdann 0,004436 Grm. arsenige Säure, entsprechend 1 CC. Chlorgas von 0° und 760 Mm. Druck *). Da arsenigsaures Natron in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luft allmählich in arsensaures Natron übergehen kann, so hebe man die Penot'sche Lösung in kleinen mit Glasstopfen verschlossenen und ganz angefüllten Flaschen auf und verwende zu jeder Versuchsreihe ein neues Fläschchen. — Nach Fr. Mohr**) hält sich die Lösung unverändert, wenn sowohl arsenige Säure als kohlensaures Natron absolut frei sind von oxydablen Stoffen (Schwefelarsen, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron).

c. *Ausführung.*

Man misst 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung mittelst einer Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas und lässt nun aus einer 50 CC. fassenden Bürette von der nach b. bereiteten Arsenlösung unter stetem Umrühren langsam, zuletzt tropfenweise zufliessen, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung, auf das Jodkaliumstärkepapier gebracht, dies eben nicht mehr blau färbt. Dieser Punkt ist sehr leicht und sicher zu treffen, da die allmählich schwächer werdende Färbung des jodirten Papiers darauf hinweist, dass derselbe bald erreicht ist, und dass man somit die Probeflüssigkeit nur noch tropfenweise zusetzen darf. — Die Anzahl der verbrauchten $\frac{1}{2}$ CC. gibt geradezu die chlorometrischen Grade (die Liter Chlorgas im Kilogramm Chlorkalk) an, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt. Gesetzt, wir hätten 40 CC. Arsenlösung verbraucht, so enthält der zum Versuch verwandte Chlorkalk 40 CC. Chlorgas. Die abgemessenen 50 CC. Chlorkalklösung entsprechen aber 0,5 Grm. Chlorkalk. Da nun 0,5 Grm. 40 CC. Chlorgas enthalten, so enthalten 1000 Grm. 80000 CC. = 80 Liter. Diese Methode gibt sehr überein-

*) Penot hat 4,44 Grm. arsenige Säure angegeben; aber nach den jetzt als richtig anerkannten Aequivalenten und dem als richtig angenommenen Gewicht eines Liters Chlorgas ist die Zahl auf 4,436 zu setzen, nach folgendem Ansatze: 70,92 (2 Aeq. Chlor) : 99 (1 Aeq. AsO_3) = 3,17763 (Gewicht von 1 Liter Chlorgas) : x . x = 4,436, d. h. gleich der Menge arseniger Säure, welche durch 1 Lit. Chlorgas oxydirt wird.

**) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Aufl. S. 290.

stimmende und gute Resultate und eignet sich namentlich für Fabriken, in denen man die Anwendung der giftigen arsenigen Säure nicht scheut.

Fr. Mohr*) hat an Stelle der Penot'schen Methode zur Prüfung des Chlorkalks ein etwas abgeändertes Verfahren vorgeschlagen. Man misst demnach von der Chlorkalklösung eine bestimmte Menge ab, lässt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von arsenigsaurem Natron**) zufliessen, bis sie vorwaltet, d. h. bis beim Betupfen von Jodkaliumstärkepapier keine blauen Flecken mehr erzeugt werden, fügt alsdann Stärkekleister zu und bestimmt endlich den Ueberschuss der zugesetzten Lösung von arsenigsaurem Natron mit titrirter Jodlösung. — Dieses Verfahren gibt wohl gute Resultate, wird aber sicher die in der Ausführung einfachere und eben so genaue Penot'sche Methode nicht verdrängen.

C. Methode von Otto.

§. 228.

Das Princip dieses Verfahrens ist folgendes:

2 Aeq. schwefelsaures Eisenoxydul geben, wenn sie bei Gegenwart von Wasser und freier Schwefelsäure mit Chlor zusammenkommen, 1 Aeq. schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Aeq. HCl, und zwar ist zu dieser Umsetzung 1 Aeq. Cl erforderlich:

$$2FeO,SO_3 + SO_3 + HO + Cl = Fe_2O_3,3SO_3 + HCl.$$

2 Aeq. FeO,SO_3 = 152 oder (auf krystallisirten Eisenvitriol bezogen) 2 ($FeO,SO_3,HO + 6$ aq.) = 278 entsprechen 35,46 Chlor, d. i. in anderm Ausdrucke, 0,7839 Grm. krystallisirter Eisenvitriol entsprechen 0,1 Grm. Chlor.

Das schwefelsaure Eisenoxydul zu diesen Versuchen bereitet man sich am besten also:

Man löst rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie in Weingeist tropfen, und zwar in etwa das doppelte Volumen. Der Niederschlag ist $FeO,SO_3 + HO + 6$ aq. Man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist aus und lässt ihn, auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft trocknen Wenn er nicht mehr nach Weingeist riecht, hebt man ihn in gut verschlossenen Gefässen auf. — Statt des Eisenvitriols kann man auch sehr gut das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon (S. 112) anwenden. 1,1055 Gramm desselben werden durch 0,1 Gramm Chlor oxydirt.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, I. 322.

**) Durch Auflösen von 4,95 Grm. reiner arseniger Säure und 20 bis 25 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron in Wasser unter gelindem Kochen und Verdünnen der Lösung zu 1 Liter zu bereiten.

Ausführung des Versuchs.

Man löst 3,1356 Grm. (d. h. 4 × 0,7839 Grm.) des gefällten Eisenvitriols oder 4,422 Grm. (d. h. 4 × 1,1055 Grm.) schwefelsauren Eisenoxydulammons in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu 200 CC. auf, nimmt 50 CC., entsprechend 0,7839 Grm. Vitriol oder 1,1055 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammon mittelst einer Pipette heraus, verdünnt mit 150 bis 200 CC. Wasser, säuert die Lösung mit reiner Salzsäure hinlänglich an und tröpfelt nun von der nach §. 225 bereiteten frisch geschüttelten, in einer 50 CC. fassenden Bürette befindlichen Chlorkalklösung so lange zu, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz übergeführt ist. — Um diesen Punkt zu treffen, bedient man sich eines Tellers, welchen man mit einer Auflösung von Ferridcyankalium besprengt hat, und prüft zuletzt, wenn man sich dem Ziele nähert, nach Zusatz von je zwei Tropfen Chlorkalklösung, ob die Eisenlösung das Ferridcyankalium noch blau fällt, indem man mit dem Rührstabe ein wenig derselben mit einem auf dem Teller befindlichen Tropfen vereinigt. Ist das Ziel erreicht, so liest man ab, wie viel Chlorkalklösung man verbraucht hat. Die verbrauchte hat 0,1 Grm. Chlor enthalten. Die Rechnung ist demnach genau wie in §. 226.

Auch diese Methode gibt ganz gute Resultate, vorausgesetzt, dass die Eisenoxydulsalze oxydfrei und trocken sind.

Modificationen dieser Methode.

1. Statt des Eisenvitriols kann man sich mit bestem Erfolge auch einer Eisenchlorürlösung bedienen, welche man durch Auflösung von Klavierdraht in Salzsäure (nach S. 230. aa.) bereitet hat. Löst man 0,6316 reines metallisches Eisen, das heisst 0,6335 feinen Klavierdraht (in welchem 99,7 Eisen angenommen werden kann) zu 200 CC., so hat man eine Lösung von ganz demselben Eisengehalt, wie die oben genannte Vitriollösung, d. h. 50 CC. derselben entsprechen 0,1 Chlor. Da es aber unbequem ist, eine bestimmte Menge Eisendraht abzuwägen, so wäge ich lieber etwa 0,15 genau ab, löse, verdünne auf etwa 200 CC., oxydire mit der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung und berechne das Chlor nach dem Ansatze: 56 : 35,46 = das angewandte Eisen : x, das gefundene x ist dann gleich dem in der verbrauchten Chlorkalklösung enthaltenen Chlor. Diese Rechnung erspart man durch folgende Formeln, bei deren Berechnung ich bereits auf den Kohlenstoff des Klavierdrahtes Rücksicht genommen habe.

a. Man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 6313 und dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man den Gehalt an Chlor in Gewichtsprocenten. Oder

b. man multiplicire den abgewogenen Klavierdraht mit 19863 und

dividire das Product durch die CC. verbrauchter Chlorkalklösung, so erhält man die chlorometrischen Grade des Chlorkalks (die Anzahl der Liter Chlorgas in Kilogramm). — Diese Methode gibt gute Resultate. Ich habe sie hauptsächlich deshalb angeführt, weil man bei ihrer Anwendung ganz unabhängig von titrirten Flüssigkeiten ist. Sie empfiehlt sich daher namentlich zur Controle und vorzüglich dann, wenn man einmal eine oder zwei Prüfungen zu machen hat.

2. Anstatt das Eisenoxydul oder Chlorür durch den Chlorkalk geradezu zu oxydiren, kann man mit bestem Erfolge auch also operiren. Man wägt etwa 0,3 Grm. Klavierdraht genau ab, löst zu Chlorür, verdünnt die noch stark saure Lösung auf 200 bis 300 CC., lässt 50 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung aus einer Bürette unter Umrühren langsam zufliessen, und bestimmt zuletzt die Menge des noch unoxydirten Eisens (des aus Chlorür noch nicht in Chlorid übergeführten) mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali, Seite 235. (Bei Anwendung von Chamäleonlösung zu letzterem Zwecke müsste, da die Lösung Chlorwasserstoff enthält, das Seite 425 Gesagte genau berücksichtigt werden.) Man erfährt so die Menge des durch den Chlorkalk oxydirten Eisens und somit, nach den in a. genannten Formeln, Chlorprocente oder chlorometrische Grade des Chlorkalks. — Resultate genau.

D. Methode von Bunsen.

Man bringt 10 CC. der nach §. 225 bereiteten Chlorkalklösung (enthaltand 0,1 Chlorkalk) in ein Becherglas, fügt etwa 6 CC. der nach Seite 396 γ bereiteten Jodkaliumlösung zu (enthaltend 0,6 KJ), verdünnt mit etwa 100 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. 1. Da 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Chlor entspricht, ergibt sich die Rechnung leicht. — Diese Methode liefert vortreffliche Resultate (vgl. Analytische Belege Nr. 107). — Anstatt das in angegebener Art ausgeschiedene Jod nach §. 146. 1. zu bestimmen, kann man dies natürlich auch nach §. 146. 2. und nach §. 146. 3. thun.

Mit den angeführten ist die Reihe guter chlorometrischer Methoden keineswegs erschöpft. — Man kann z. B. mit vollkommen gutem Erfolg statt einer Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalte, wie dies E. Davy*) empfiehlt, eine titrirte Lösung von Ferrocyankalium verwenden. Nachdem man die Chlorkalklösung zu dem überschüssigen Ferrocyankalium gebracht hat, säuert man mit Salzsäure an und bestimmt den Rest des Ferrocyankaliums mittelst chromsauren Kalis. Das Ende der Reaction ist erreicht, wenn ein herausgenommener Tropfen, mit verdünntem Eisenchlorid auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, sich nicht mehr blau oder grün färbt. — Die Bestimmung des noch vorhandenen Ferrocyan-

*) Phil. Magaz. (4) XXI. 214.

kaliums kann ebensogut und bequemer mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vollführt werden*).

Man kann ferner den Chlorkalk zu einer überschüssigen sauren Eisenchlorürlösung setzen, das entstandene Eisenchlorid mittelst Zinnchlorürs nach Seite 241. b. bestimmen und für je 1 Aeq. entstandenes Eisenchlorid 1 Aeq. Chlor in Rechnung bringen ($2\,FeCl + Cl = Fe_2Cl_3$). Die Eisenchlorürlösung darf anfangs kein Eisenchlorid enthalten, — enthält sie solches, so ist es zuvor zu bestimmen (vergl. Seite 426. β.).

Die C. Nöllner'sche**) gewichtsanalytische Methode der Chlorkalkprüfung kann ich nicht empfehlen. Sie beruht auf der Zersetzung des Chlorkalks durch unterschwefligsaures Natron und Bestimmung der erzeugten Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt. Die Resultate, welche dieselbe bei mehrfachen Versuchen lieferte, wichen bedeutend von einander und von der Wahrheit ab, je nachdem mehr oder weniger unterschwefligsaures Natron angewandt wurde. Die von Knop***) ausgesprochenen Zweifel erwiesen sich somit als vollkommen begründet.

6. Prüfung des Braunsteins.

§. 229.

Der in der Natur vorkommende (oder auch der aus den Chlormanganrückständen künstlich dargestellte) Braunstein ist ein Gemenge von Manganhyperoxyd mit niederen Oxydationsstufen des Mangans, mit Eisenoxyd, Thon u. s. w. — Ausser diesen Verunreinigungen enthält der Braunstein stets Feuchtigkeit und häufig neben dieser chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser). Es ist für den Fabrikanten und Kaufmann von grösstem Interesse, den Gehalt des Braunsteins an reinem Hyperoxyd (oder genauer: den Gehalt an verwendbarem Sauerstoff, ausgedrückt als Manganhyperoxyd) kennen zu lernen, indem von diesem allein sein Werth abhängt. Unter verwendbarem Sauerstoff versteht man aber den, der in dem Braunstein mehr enthalten ist, als dem Manganoxydul entspricht, denn beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure erhält man eine diesem äquivalente Menge Chlor. 1 Aeq. dieses wirksamen Sauerstoffs entspricht einem Aequivalent Manganhyperoxyd, denn $MnO_2 = MnO + O$.

Schon de Vry†) machte darauf aufmerksam, von welcher Wichtigkeit für die Gehaltsbestimmung der Braunsteine der Umstand ist, ob und in welcher Art die zur Analyse bestimmten Braunsteinproben getrocknet

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 2. 93.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 113.

***) Pharmac. Centralblatt 1855. 656.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 61. 249.

werden, und ich habe später diesem Gegenstande, welcher Veranlassung zu vielen Differenzen gegeben hatte, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt*). Ich schicke daher den eigentlichen Prüfungsmethoden des Braunsteins eine genaue Angabe voran über die Art, wie die Proben zu trocknen sind.

I. Das Trocknen der Braunsteinproben.

Bei allen Braunsteinuntersuchungen ist zunächst vorauszusetzen, dass das zur Untersuchung vorliegende Material wirklich den mittleren Durchschnitt der geförderten oder zum Verkaufe bestimmten Erze darstellt. Der Chemiker erhält in der Regel eine kleinere Portion des ziemlich fein gepulverten Durchschnittsmusters überschickt, bei neuen Schürfungen aber werden auch oft eine Anzahl von Stufen übersandt. Soll sich im letztern Falle sein Ausspruch nicht auf ein einzelnes Stück, sondern auf den Durchschnitt der ihm eingehändigten Partie erstrecken, so ist zunächst die ganze in einem eisernen Mörser zu zerstossen und vollständig durch ein nicht zu feines Sieb zu schlagen. Von dem gleichförmig gemengten, gröblichen Pulver nimmt man einen entsprechenden Theil mittelst eines Löffels weg und stösst denselben in einem Stahlmörser vollständig durch ein feines Sieb. Nachdem man dieses feinere Pulver wiederum innig gemischt hat, nimmt man einige Theelöffel voll (etwa 8 bis 10 Grm.) davon und zerreibt diese nach und nach in einem Achatmörser zu einem so feinen Pulver, dass dasselbe, zwischen den Fingern zerrieben, nicht das kleinste fühlbare Partikelchen mehr enthält. — Mit den schon ziemlich feinen Durchschnittsmustern braucht man in der Regel nur noch die letztere Operation auszuführen.

Es entsteht nun die Frage, bei welcher Temperatur das Braunsteinpulver getrocknet werden soll. Will man alle und jede Feuchtigkeit, aber noch kein Hydratwasser austreiben, so muss man, wie sich aus meinen Versuchen ergibt (Analyt. Belege 108), die Temperatur von 120° C. wählen. Man benutzt alsdann am besten die §. 31 (Fig. 39) beschriebene Trockenscheibe, bringt das feine Braunsteinpulver in eines der Pfännchen und setzt es der genannten Temperatur $1^1/_2$ Stunden lang aus. — Ist man aber übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, und diese Uebereinkunft ist gegenwärtig fast ohne Ausnahme im Braunsteinhandel üblich geworden, so bringt man das feine Braunsteinpulver in einem flachen Pfännchen von Messing oder Kupfer in ein Wasserbad S. 52 (Fig. 29), und setzt es darin 6 Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers aus. — Kommt man häufig in die Lage, mehrere oder viele Proben zu gleicher Zeit trocknen zu müssen, so bedient man sich am besten kleinerer oder grösserer kupferner Dampfkessel von der Ge-

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 135, S. 277.

stalt eines etwas flachen, viereckigen Kastens, in welche 4, 6, 12 oder mehr kleine Trockenschränkchen an der Seite frei eingesetzt sind, so dass sie, mit Ausnahme der vorderen Seite, überall von siedendem Wasser oder Wasserdampf umgeben werden.

Nachdem die Proben wie angegeben getrocknet sind, bringe man sie noch heiss in 12 bis 14 Centimeter lange, 8 bis 10 Millimeter weite, unten zugeschmolzene Glasröhren, verkorke diese und lasse erkalten.

Hat man häufig mehrere Braunsteinsorten neben einander zu prüfen, so ist es anzurathen, die Trockenpfännchen wie die Röhrchen zu numeriren und die Braunsteine stets aus den Pfännchen in die gleichnamigen Röhrchen zu bringen.

II. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd.

§. 230.

Von den vielen zur Prüfung des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden theile ich nur drei mit. Sie geben sehr sichere und gute Resultate und lassen sich rasch ausführen. Für technische Prüfungen empfiehlt sich namentlich die erstere, welche auch fast überall, wo Braunstein gefördert und verkauft wird, in praktischem Gebrauche ist.

A. Verfahren nach Fresenius und Will*).

Das Princip, auf welchem dasselbe beruht, wurde bereits von Berthier und Thomson angewandt, es ergibt sich aus Folgendem:

a. Wenn man Oxalsäure (oder ein oxalsaures Salz) bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd zusammenbringt, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, und es entwickelt sich Kohlensäure, indem der Sauerstoff, den man sich im Manganhyperoxyd als mit Manganoxydul verbunden denken kann, an die Oxalsäure tritt und sie in Kohlensäure verwandelt:

$$MnO_2 + SO_3 + C_2\,O_3 = MnO, SO_3 + 2\,CO_2.$$

Für je 1 Aeq. des verwendbaren Sauerstoffs (wie man diesen Sauerstoffüberschuss nennen kann), oder, was dasselbe ist, für je 1 Aeq. Manganhyperoxyd, gleich 43,5, erhält man demnach 2 Aeq. Kohlensäure, gleich 44.

b. Wenn man die Operation in einem gewogenen Apparate vornimmt, aus dem nichts als die Kohlensäure entweichen kann, und welcher gleichzeitig ein ganz vollständiges Austreiben derselben gestattet, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Quantität der

*) Vergl. das in der Anmerkung S. 729 genannte Werkchen.

entwichenen Kohlensäure, und somit durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Manganhyperoxyds, denn 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,5 Manganhyperoxyd. Man hat somit nur nöthig, die gefundene Kohlensäure mit 43,5 zu multipliciren und das Product durch 44 zu dividiren, oder aber man multiplicirt die Kohlensäure einfach mit $\frac{43,5}{44} = 0,9887$, um die ihr entsprechende Menge Manganhyperoxyd zu finden.

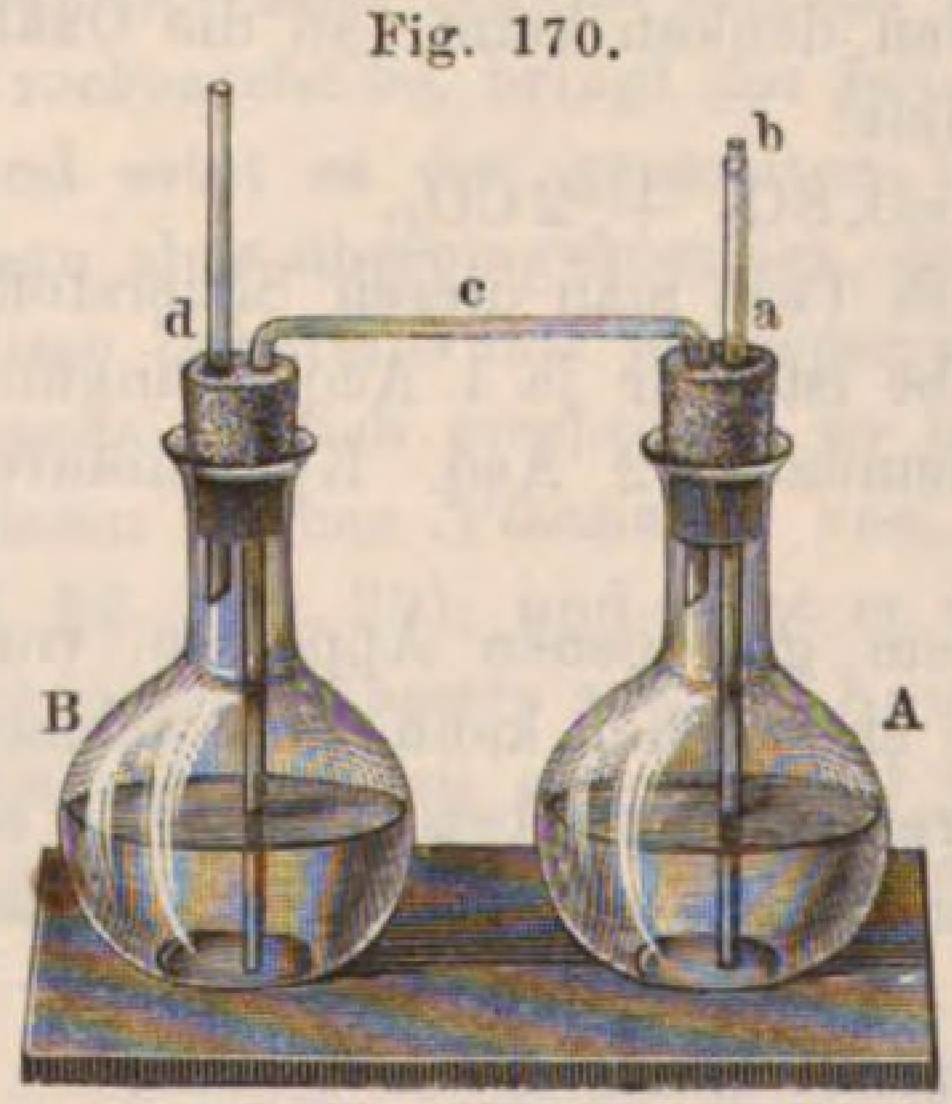
c. Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Manganhyperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Hyperoxyd an, welche in 100 Theilen des angewandten Braunsteins enthalten sind. Diese Zahl ist aber, wie sich aus b. ergibt, 98,87.

Nähme man demnach 0,9887 Grm. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmässiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum für starke (hochgradige) Braunsteine ist das Dreifache oder 2,966 zu betrachten, für schwächere Braunsteine empfehle ich dagegen das Vierfache gleich 3,955 oder Fünffache gleich 4,9435.

Nach dem Vorausgeschickten ist nun die Ausführung ohne Weiteres verständlich.

Man bedient sich dazu des in Fig. 170 abgebildeten Apparates, den wir Seite 363 bereits kennen gelernt haben. Das Kölbchen *A* fasse, bis an den Hals gefüllt, etwa 120 CC., *B* kann etwas kleiner sein und etwa 100 CC. fassen. Letzteres wird mit englischer Schwefelsäure zur Hälfte angefüllt. Die Röhre *a* ist bei *b* durch ein Wachskügelchen oder auch durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen.

Fig. 170.



Man tarirt jetzt auf einer feinziehenden Wage ein Uhrglas, nachdem man, je nach Umständen (siehe oben) 2,966, — 3,955 oder 4,9435 Grm. hineingelegt hat, entfernt dann die Gewichte und ersetzt sie durch Braunstein, welchen man vorsichtig und unter gelin-

dem Anklopfen mit dem Finger aus dem Röhrchen schüttet, bis das Gleichgewicht der Wage vollkommen hergestellt ist. Den so abgewogenen Braunstein bringt man mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen *A*, fügt 5 bis 6 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Natrons oder etwa 7,5 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Kalis und so viel Wasser zu, dass das Kölbchen ungefähr zu einem Drittel voll wird. Man dreht nunmehr den Stopfen auf *A* ein und tarirt den Apparat mit Hülfe von Schroten, zuletzt mit Stanniolstreifchen (welche Tarirmittel man in ein geeignetes Gefäss, nicht direct auf die Wagschale, legt) auf einer starken, aber dabei feinziehenden und guten Wage. Die Tara wird bezeichnet und einstweilen unter einer Glasglocke aufbewahrt.

Nachdem man sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat (s. S. 363), veranlasst man, indem man mittelst eines Kautschukschlauches aus *d* etwas Luft aussaugt und somit die Luft in *B* wie in *A* verdünnt, dass beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure nach *A* herüberfliesst. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar äusserst gleichmässig. Wird sie schwächer, so lässt man wiederum etwas Schwefelsäure herüber fliessen, und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was, wenn derselbe recht fein gepulvert war, höchstens einen Zeitaufwand von 5 Minuten erfordert. Die vollständige Zersetzung ergibt sich einerseits daraus, dass sich auch bei Ueberschuss von Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt, andererseits darf sich auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigen*). Zuletzt lässt man etwas mehr Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, damit sich die darin befindliche Flüssigkeit stark erhitze und die noch in dieser aufgelöste Kohlensäure vollständig ausgetrieben werde, lüftet dann das Wachsstöpfchen oder den Kautschukverschluss auf *b* und saugt langsam die Luft aus *d*, bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat vollständig in der Luft erkalten, stellt ihn auf die Wage, bringt auf die andere Schale die Tara und legt Gewichte zu dem Apparate bis zum Gleichgewicht. Die Anzahl der aufgelegten Centigramme, dividirt durch 3, 4 oder 5 (je nachdem man das dreifache, vierfache oder fünffache Gewicht von 0,9887 Grm. genommen hatte), ist gleich dem Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd.

Da das Abwägen des Braunsteins im offenen Uhrglase, welches, wenn eine bestimmte Menge abgewogen werden soll, nicht wohl zu vermeiden ist, einen geringen Fehler veranlassen kann, weil der getrocknete Braunstein wieder Wasser aus der Luft aufnimmt, so ziehe ich es bei Analysen, bei denen es auf einen hohen Grad der Genauigkeit ankommt, vor, eine unbestimmte Menge Braunstein abzuwägen und dann aus der gefundenen Kohlensäure das Resultat nach dem oben entwickelten Ansatze zu berechnen. Man wäge zu dem Ende das mit dem getrockneten

*) Wurde der Braunstein in einem eisernen Mörser fein gerieben, so bleiben oft einzelne schwarze Punkte (Eisentheilchen) sichtbar.

Braunstein gefüllte verstopfte Röhrchen, schütte dann eine entsprechende Menge in das Kölbchen *A* und wäge das Röhrchen wieder. Damit man die gewünschten Mengen von 3 bis 5 Grm. (je nach der Stärke des Braunsteins) leichter trifft, kann man sich am Röhrchen Feilstriche anbringen, welche die genannten Quantitäten annähernd bezeichnen.

Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren gewinnt, zeichnen sich durch ausserordentliche Genauigkeit und Uebereinstimmung aus, und es wäre mir ein Leichtes, viele Hunderte von Beispielen anzuführen, in denen zwei Analysen eines und desselben Braunsteins um höchstens 0,2 Proc. differirt haben. Grössere Differenzen gestatte ich daher nie, und weichen zwei Proben um mehr als 0,2 Proc. ab, so muss eine dritte vorgenommen werden. Wem es nicht gelingt, so übereinstimmende Resultate zu erzielen, dem fehlt es entweder an der nöthigen Geschicklichkeit oder an der erforderlichen Geduld, um die Abkühlung des Apparates abzuwarten, oder endlich an hinlänglich guten Wagen und Gewichten. Dass ausserdem richtiges Trocknen und Zerreiben, sowie Reinheit des oxalsauren Alkalis vorausgesetzt werden muss, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

Kommt man sehr oft in die Lage, Braunsteinanalysen ausführen zu müssen, so ist es bequem, das Aussaugen der Kohlensäure mittelst eines Aspirators vorzunehmen. Bei sehr feuchter Luft kann man dem übrigens sehr geringen Fehler, welcher daraus hervorgeht, dass der Wassergehalt der durch den Apparat gesaugten Luft in diesem zurückbleibt, dadurch vorbeugen, dass man das Ende der Röhre *b* während des Durchsaugens mit einem Chlorcalciumrohre verbindet.

Enthalten Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, so würde natürlich das beschriebene Verfahren, unverändert angewandt, ein unrichtiges Resultat liefern. Man prüfe daher eine Probe des gepulverten Braunsteins durch Kochen mit Wasser und nachherigen Zusatz von Salpetersäure, ob durch entweichende Kohlensäure ein irgend erhebliches Aufbrausen entsteht. Ist dies der Fall, so ändert man das zuvor beschriebene Verfahren nach dem zweckmässigen Vorschlage Röhr's*) auf folgende Weise ab:

Nachdem die abgewogene Braunsteinprobe in das Kölbchen *A* gebracht ist, übergiesst man sie darin mit soviel Wasser, dass das Kölbchen etwa zum vierten Theile voll wird, fügt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. englische Schwefelsäure zu 5 Gew.-Thln. Wasser) hinzu und erwärmt unter Umschwenken am besten im Wasserbade. Nach einiger Zeit taucht man ein Glasstäbchen ein und prüft, ob die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch etwas Schwefelsäure zu. Nachdem durch längeres Erhitzen der angesäuerten Flüssigkeit alle kohlensauren Salze zersetzt sind, neutralisirt man die

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1.

überschüssige Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge vollständig, lässt erkalten, setzt die übliche Menge oxalsauren Natrons zu und verfährt wie angegeben.

Hat man keine kohlensäurefreie Natronlauge zur Hand, so kann man auch das oxalsaure Natron oder Oxalsäure (etwa 3 Grm.) in ein kleines Glasröhrchen bringen und dieses mittelst eines eingeklemmten Fadens im Kölbchen *A* aufhängen. Nach dem Tariren des Apparates und nachdem man sich von dem Schlusse desselben überzeugt hat, lässt man das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen und verfährt alsdann wie oben angegeben.

Anstatt die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust des Apparates zu bestimmen, kann man sie auch sehr gut nach dem Seite 367 e. beschriebenen Verfahren bestimmen (wie dies Kolbe empfiehlt). Man bringt in den Zersetzungskolben Braunstein und verdünnte Schwefelsäure und lässt durch das Trichterrohr eine Lösung von Oxalsäure, nöthigenfalls auch noch verdünnte Schwefelsäure einfliessen. Enthalten die Braunsteine kohlensaure Erden, so lässt sich mit Hülfe dieses Verfahrens auf bequeme Weise erst die Kohlensäure dieser, dann die aus Oxalsäure durch Braunstein entwickelte bestimmen. — Dass man zur Absorption grösserer Mengen Kohlensäure das Schwefelsäureröhrchen *g* (Seite 367) zweckmässig durch einen Geissler'schen Kaliapparat ersetzt, habe ich Seite 691 bereits angeführt.

B. Verfahren nach Bunsen.

Man wägt etwa 0,4 Grm. des höchst fein gepulverten Braunsteins ab, übergiesst ihn in dem in §. 130 Fig. 66 abgebildeten Kölbchen *d* mit rauchender reiner Salzsäure und verfährt genau wie bei der Analyse chromsaurer Salze. Man kocht, bis aller Braunstein gelöst und alles Chlor ausgetrieben ist, was nach einigen Minuten der Fall sein wird. Je 1 Aeq. ausgeschiedenen und nach §. 146. 1. zu bestimmenden Jods entspricht 1 Aeq. entwickelten Chlors, folglich 1 Aeq. Manganhyperoxyd. Die Methode gibt in geübter Hand, aber auch nur in solcher, sehr gute Resultate.

Ich empfehle zur Auflösung des Braunsteins und zur Absorption des ausgetriebenen Chlors durch Jodkaliumlösung den Seite 386 beschriebenen und in Fig. 75 dargestellten Apparat und zur Bestimmung des ausgeschiedenen Jods die in §. 146. 3. angegebene Methode.

C. Verfahren mittelst Eisens.

Man löst in einem kleinen schief liegenden Kolben mit langem Halse eine genau abgewogene Menge von Klavierdraht (etwa 1 Grm.) in reiner, mässig starker Salzsäure auf, wirft alsdann die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Menge Braunstein (etwa 0,6 Grm.) sammt dem

Röhrchen in den Kolben und erhitzt vorsichtig, bis zur Lösung des Braunsteins. Hierbei werden durch 1 Aeq. Manganhyperoxyd 2 Aeq. zu Chlorür gelösten Eisens in Chlorid verwandelt. Sobald die Auflösung beendigt, verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt abkühlen, spült in ein Becherglas und bestimmt das noch als Chlorür vorhandene Eisen mit chromsaurem Kali (Seite 235. b.). Aus der Differenz ergibt sich alsdann die Menge Eisen, welche vermittelst des Braunsteins aus Chlorür in Chlorid übergegangen ist*). Multiplicirt man letztere mit $\frac{43,5}{56} = 0,7768$, so erhält man die Menge des Hyperoxyds, welche in dem zersetzten Braunstein enthalten war. — Auch diese Methode liefert, vorsichtig ausgeführt, sehr gute Resultate. Will man den Ueberschuss des Eisenchlorürs mittelst übermangansauren Kalis ermitteln, so ist — da die Lösung Chlorwasserstoff enthält — das S. 425 Gesagte wohl zu berücksichtigen.

Der Grund, wesshalb sich die in C. beschriebene Methode weniger als die erste zur Anwendung in der industriellen Praxis eignet, liegt hauptsächlich darin, dass mit viel kleineren Braunsteinmengen gearbeitet werden muss. Es gehört somit eine weit grössere Genauigkeit im Wägen und Arbeiten dazu, um eben so richtige Resultate zu erhalten als nach der Methode I. — Statt des metallischen Eisens kann man sich auch abgewogener Mengen reinen Eisenvitriols (§. 228) oder schwefelsauren Eisenoxydulammons bedienen.

III. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit.

§. 231.

Beim Einkauf und Verkauf von Braunstein wird in der Regel ein gewisser Gehalt desselben an Feuchtigkeit vorausgesetzt, und gewöhnlich wird eine Grenze festgestellt, welche der Feuchtigkeitsgehalt nicht übersteigen darf. Gilt es nun, denselben zu bestimmen, so muss als Regel aufgestellt werden, dass das Austreiben der Feuchtigkeit bei derselben Temperatur vorzunehmen ist, welche man auch beim Trocknen des Braunsteins zum Behufe der Analyse (§. 229. I.) gelten lässt.

Da der Braunstein beim Zerstossen und Zerreiben seinen Feuchtigkeitsgehalt ändern kann, so wähle man zur Wasserbestimmung eine grössere Probe des nicht weiter zerkleinerten Minerals. Das Trocknen ist fortzusetzen, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt, was bei 100° C. erst nach 6 Stunden, bei 120° C. aber in der Regel nach $1^1/_2$ Stunden der Fall ist.

*) Bei Versuchen, bei welchen es auf einen hohen Grad von Genauigkeit ankommt, vergesse man nicht, die abgewogenen Eisendrahtmengen mit 0,997 zu multipliciren, weil im Klavierdraht nur 99,7 Proc. Eisen anzunehmen sind.

Soll der Feuchtigkeitsgehalt eines Braunsteins nicht an dem Orte bestimmt werden, wo der Haufen gelagert ist, so muss die Durchschnittsprobe in eine vollkommen trockene und gut verstopfte starke Flasche verpackt werden.

IV. Prüfung des Braunsteins auf die Salzsäuremenge, welche er zu vollständiger Zersetzung erfordert.

§. 232.

Braunsteine von gleichem Gehalte an verwendbarem Sauerstoff oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, an Hyperoxyd können ganz verschiedener Mengen Salzsäure bedürfen, um so zersetzt und gelöst zu werden, dass man ein ihrem verwendbaren Sauerstoff entsprechendes Quantum Chlor erhält; — so wird ein Braunstein, der aus 60 Proc. Manganhyperoxyd und 40 Proc. Sand und Thon besteht, nur so viel erfordern, dass auf 1 Aeq. verwendbaren Sauerstoff 2 Aeq. Chlorwasserstoff kommen, während ein gleichstarker weit mehr von dem letzteren bedarf, wenn er niedere Oxyde des Mangans, Eisenoxyd oder kohlensauren Kalk enthält.

Soll nun die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäure bestimmt werden, so empfehle ich folgendes Verfahren:

Man stelle den Gehalt von 10 CC. einer mässig starken Salzsäure (specif. Gewicht etwa 1,10) mit Kupferoxydammoniaklösung fest (§. 216), erwärme darauf 10 CC. derselben Säure mit einer abgewogenen Menge des zu prüfenden Braunsteins (etwa 1 Grm.) in einem kleinen langhalsigen Kolben, in dessen Hals eine etwa 3 Fuss lange Glasröhre eingepasst ist. Den Kolben befestigt man so, dass die Röhre schief aufwärts gerichtet ist und erwärmt alsdann seinen Inhalt gelinde. Sobald der Braunstein zersetzt ist, erhitzt man kurze Zeit etwas stärker, so dass das noch gelöste Chlor entweicht, setzt aber das Erhitzen nicht länger fort als eben nöthig, um jeden erheblichen Verlust an Salzsäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser und titrirt die noch frei vorhandene Salzsäure wiederum mit Kupferoxyammoniaklösung. Aus der Differenz beider Titrirungen ergibt sich die Salzsäuremenge, welche zur Zersetzung des Braunsteins gedient hat.

7. Analyse des Kochsalzes.

§. 233.

Ich wähle dies Beispiel, um zu zeigen, wie man auf eine genaue und dabei ziemlich rasche Art solche Salze analysirt, welche neben einem

vorwaltenden Hauptbestandtheil kleine Mengen anderer Substanzen enthalten.

a. Das Salz wird gleichförmig zerrieben und in ein mit einem Glasstopfen versehenes Pulverglas gebracht.

b. Man wägt 10 Grm. ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt.

Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion das helle aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein etc., bis zu deren Lösung.

c. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist.

d. Von der nach b. bereiteten Lösung misst man hinter einander folgende Mengen ab:

für e	50	CC.	entsprechend	1	Grm. Kochsalz,
„ f	150	„	„	3	„ „
„ g	150	„	„	3	„ „
„ h	50	„	„	1	„ „

e. Man bestimmt in den abgemessenen 50 CC. das Chlor nach §. 141. I. a. oder b.

f. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

g. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. Kalk und Magnesia nach §. 154. B. 6 (32).

h. Man versetzt die 50 CC. in einer Platinschale mit etwa $^1/_2$ CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und verfährt nach §. 98. 1. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natrons, Kalks und der Magnesia; zieht man davon die sich aus g. ergebenden Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des schwefelsauren Natrons.

i. Man bestimmt in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser nach §. 35. a. α (letzter Satz).

k. Sollen Brom, oder sollen andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so verfährt man nach den bei der Mineralwasseranalyse angegebenen Methoden.

8. Analyse des Schiesspulvers*).

§. 234.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle, und enthält im gewöhnlichen Zustande stets eine kleine Menge Feuchtigkeit. Häufig wird bei der Analyse nur eine Bestimmung der drei genannten Bestandtheile sowie der Feuchtigkeit beabsichtigt, nicht selten aber soll die Untersuchung auch auf die Beschaffenheit der Kohle, auf deren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Aschengehalt, ausgedehnt werden.

Ich gebe im Folgenden 1) ein Verfahren an, bei welchem die verschiedenen Bestandtheile in besonderen Pulverportionen bestimmt werden, wobei dann wieder die Wahl bleibt, die einzelnen Bestandtheile nach einer oder der anderen von den angegebenen Methoden zu bestimmen, — 2) das von Link angewandte Verfahren, wobei alle Bestandtheile in einer und derselben Pulvermenge bestimmt werden.

Es scheint mir unmöglich, von vorn herein und für alle Fälle zu erklären, die oder jene Methode sei unzweifelhaft die beste; ich verzichte daher auch auf einen solchen Ausspruch und überlasse es dem Einzelnen sich die Methoden auszuwählen, welche seinen speciellen Zwecken am besten genügen.

1. Verfahren, wobei die einzelnen Bestandtheile in besonderen Pulvermengen bestimmt werden.

a. *Bestimmung der Feuchtigkeit.*

Man wägt 2 bis 3 Grm. des nicht zerriebenen Pulvers zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern und trocknet bis zu constant bleibendem Gewichte im Exsiccator oder bei gelinder, 60° C. nicht übersteigender Wärme bis zu constant bleibendem Gewichte. Wägt man das Pulver in einer am einen Ende ausgezogenen und mit einem ausgeglühten Asbestpfropfen versehenen Glasröhre, so kann man das Trocknen durch Anwendung eines langsamen Stromes trockener Luft beschleunigen, vergl. Seite 767. 2.

b. *Bestimmung des Salpeters.*

Man bringt eine genau abgewogene Quantität des Pulvers (etwa 5 Grm.) in ein mit Wasser befeuchtetes Filter, benetzt das Pulver mit so

*) Genaue Angaben, betreffend die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Schiesspulvers hat Heeren geliefert. (Mittheilungen des Gewerbevereins für Hannover 1856. 168 bis 178; — Polyt. Centralbl. 1856. 1118.)

viel Wasser, als es einsaugen kann, und laugt nach einiger Zeit den Salpeter durch oft wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen heissen Wassers vollständig aus. Die erst ablaufende Salpeterlösung fängt man in einer kleinen gewogenen Platinschale auf, das Waschwasser in einem Becherglase oder einer kleinen Kochflasche. Man verdampft alsdann die Salpeterlösung vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit von der verdünnten Lösung nachgiesst, erhitzt den Rückstand vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen und wägt ihn*). — Wenn man Kohle und Schwefel auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, das Filter sammt Inhalt nach dem Auswaschen bei 100° C. trocknet, wägt und die Gewichtszunahme des Filters sammt der nach a. gefundenen Feuchtigkeit (nachdem dieselbe auf die in b. genommene Pulvermenge berechnet worden) von dieser letzteren abzieht, so erhält man aus der Differenz den Salpeter nochmals als Controle. Da aber durch dieses Verfahren die Methode umständlicher wird, und eine genaue Uebereinstimmung nicht erwartet werden darf, sofern ein Trocknen des Schwefels bei 100° C. einen kleinen Verlust an Schwefel mit sich bringt, so kann ich zu dieser Controle nicht rathen.

c. *Bestimmung des Schwefels.*

α. Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf nassem Wege.

aa. Man oxydirt 2 bis 3 Grm. des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welches letztere in kleinen Portionen zuzufügen ist. Man erhält dabei die Flüssigkeit in gelindem Sieden. Da bei dieser Operation, wenn man sie lange genug fortsetzt, in der Regel sowohl der Schwefel als auch die Kohle vollständig oxydirt werden, so erhält man schliesslich eine klare Lösung. Man verdampft dieselbe mit überschüssiger reiner Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, filtrirt, sofern ungelöste Kohle dies nöthig machen sollte, und bestimmt die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

bb. Man kocht etwa 1 Grm des Pulvers in einem kleinen Glaskolben mit einer concentrirten Lösung von reinem übermangansaurem Kali und fügt von Zeit zu Zeit von letzterem zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hat. — Es ist nunmehr sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure und sämmtliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Man fügt reine Salzsäure zu, erhitzt bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd gelöst und das Chlor ausgetrieben ist, verdünnt und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, §. 132. I. 1. (Cloëz u. Guignet**).

*) Um den Salpetergehalt auf eine rasche und für technische Zwecke hinlänglich genaue Weise zu ermitteln, kann man sich auch eines Aräometers bedienen, welches die Gewichtsprocente Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge Pulver in einer bestimmten Menge Wasser gelöst worden ist. — Eine auf dasselbe Princip sich gründende Methode von Uchatius findet sich in den Wiener akad. Ber. X. 748, daraus in Annal. d. Chem. u. Pharm 88. 395.

**) Compt. rend. t. 46. p. 1110; — Journ. f. prakt. Chem. 75. 175.

β. Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf trockenem Wege.

Man mengt 1 Theil (etwa 1 bis 1,5 Grm.) des fein geriebenen Pulvers mit der gleichen Menge wasserfreien, reinen (schwefelsäurefreien) kohlensauren Natrons, mischt alsdann 1 Theil reinen Salpeter und 6 Theile reines und trockenes Kochsalz zu (die Mischung muss sehr innig sein) und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, bis die Verbrennung erfolgt und die Masse somit weiss geworden ist. Dann löst man die geschmolzene Salzmasse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum, §. 132. I. 1. (Gay-Lussac).

γ. Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff und Wägung des Schwefels. Siehe das Link'sche Verfahren unter 2.

d. *Bestimmung der Kohle.*

Man digerirt eine abgewogene Menge des Pulvers wiederholt mit Schwefelammonium, bis aller Schwefel gelöst ist, sammelt die Kohle auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht sie erst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt.

Die so erhaltene Kohle muss unter allen Umständen nach einer der in c. α. oder β. angegebenen Methoden auf einen Schwefelgehalt geprüft, und eventuell in einem aliquoten Theile der bei der Extraction ungelöst gebliebene Schwefel bestimmt werden. Man kann die Kohle ferner in Betreff ihres Verhaltens zu Kalilauge prüfen (in welcher Rothkohle theilweise löslich ist) oder auch einen aliquoten Theil der Elementaranalyse nach §. 188. unterwerfen. Man trocknet zu letzterem Behufe zunächst eine Probe der bei 100° C. getrockneten Kohle bei 190° C. (Weltzien). Erleidet die bei 100° C. getrocknete Kohle bei dem schärferen Trocknen eine Gewichtsabnahme, so ist letztere, auf Procente des Pulvers berechnet, von der Gesammtkohle abzuziehen und der Feuchtigkeit zuzuzählen.

Durch Schwefelkohlenstoff lässt sich der Schwefel nicht ganz vollständig extrahiren, vgl. das Link'sche Verfahren unter 2. — Gilt es, die Kohle nicht bloss im Ganzen, sondern auch in Betreff ihrer Elementarbestandtheile kennen zu lernen, so dürfte das unter 2. zu beschreibende Verfahren sich besonders empfehlen, da hierbei die Kohle verändernde Einwirkungen möglichst, jedenfalls mehr als bei der Extraction des Schwefels durch Schwefelammonium, vermieden werden.

2. Verfahren, wobei alle Bestandtheile des Schiesspulvers in einer Portion bestimmt werden, nach Link*).

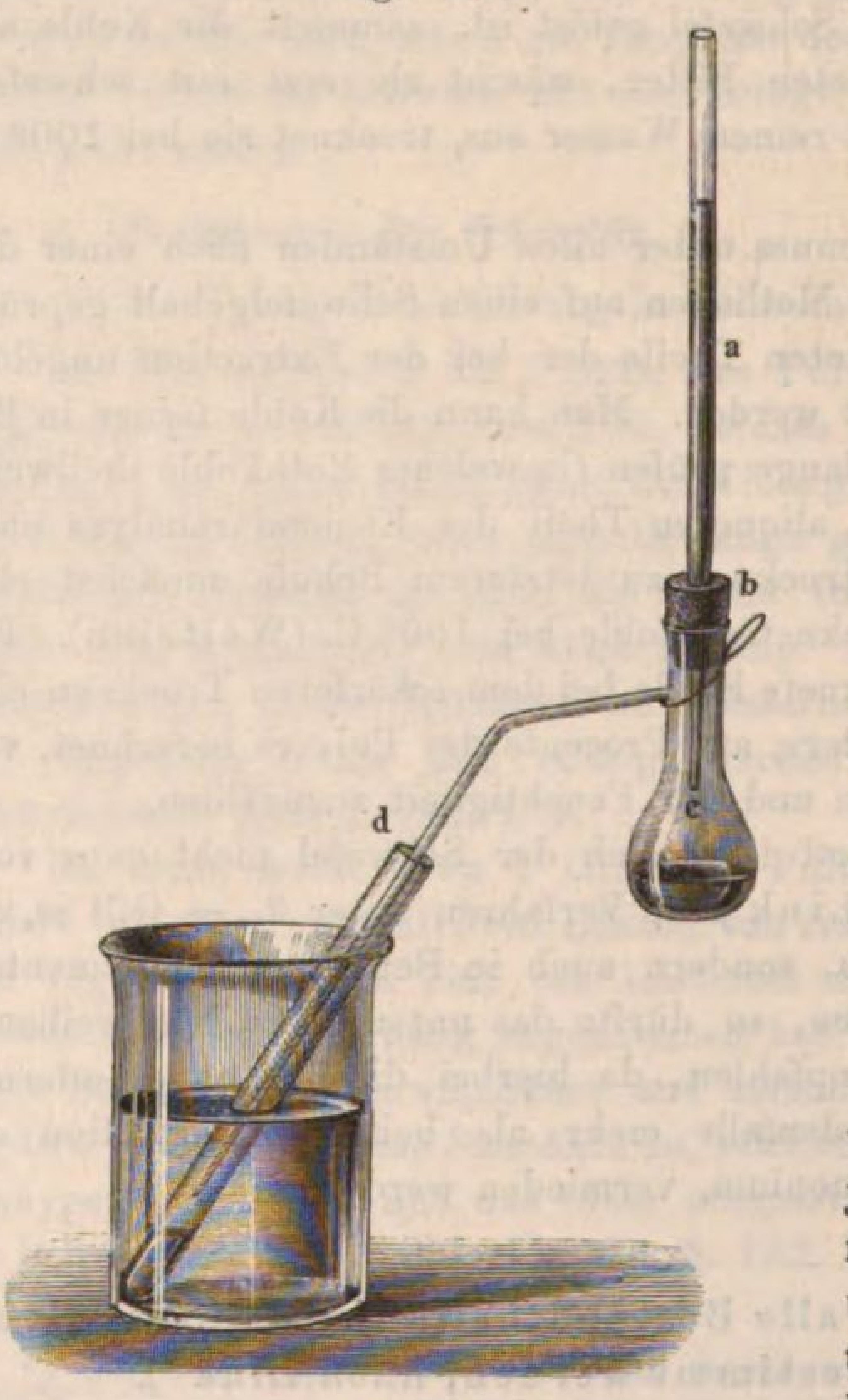
Man bedient sich bei dieser Methode einer 0,9 Cm. im Lichten weiten, 14 Cm. langen, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cm. weiten

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 109. 53.

Spitze ausgezogenen Glasröhre, die, wo der weite Theil in den ausgezogenen übergeht, mit einem 1,5 Cm. hohen, ausgeglühten, locker eingestampften Asbestpfropf versehen wird. Die Röhre wird erst so, dann mit dem zerriebenen Schiesspulver (etwa 3 Grm.) gefüllt, gewogen. Man erfährt so die Menge des Pulvers genau. — Man leitet jetzt bei gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre einen vollkommen trockenen Luftstrom, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt (etwa 10 Stunden lang) und erfährt aus der Differenz der Gewichte die Menge der Feuchtigkeit im zerriebenen Pulver *).

Man steckt jetzt die Röre *a* (Fig. 171) mittelst des Korkes *b* auf das gewogene etwa 24 CC. fassende Kölbchen *c* und übergiesst das Pulver mit sorgfältig rectificirtem Schwefelkohlenstoff, welcher rasch und klar nach *c* abfliesst. Sobald durch Wiederholung dieses Auswaschens das Kölbchen zu etwa ein Drittel angefüllt ist, erhitzt man dasselbe in einem 70 bis 80⁰ C. warmen Wasserbade und destillirt hierdurch den Schwefelkohlenstoff in die **trockene** Vorlage *d*. Das Destillat dient zur Wiederholung der Extraction. Nach etwa 6maligem Aufgiessen von je 8 CC. Schwefelkohlenstoff ist aller extrahirbare Schwefel aus dem Pulver entfernt. Der in *c* zurückbleibende Schwefel wird vorsichtig bis eben zum Schmelzen erhitzt, etwa noch in dem Kölbchen vorhandener Schwefelkohlenstoffdampf nach dem Erkalten durch einen trockenen Luftstrom verdrängt und dann das Kölbchen gewogen.

Fig. 171.



Die das extrahirte Pulver enthaltende Röhre wird jetzt wieder mit der Aspiratorvorrichtung verbunden und bei 100⁰ C. so lange trockene Luft durchgesaugt, bis keine Gewichtsabnahme

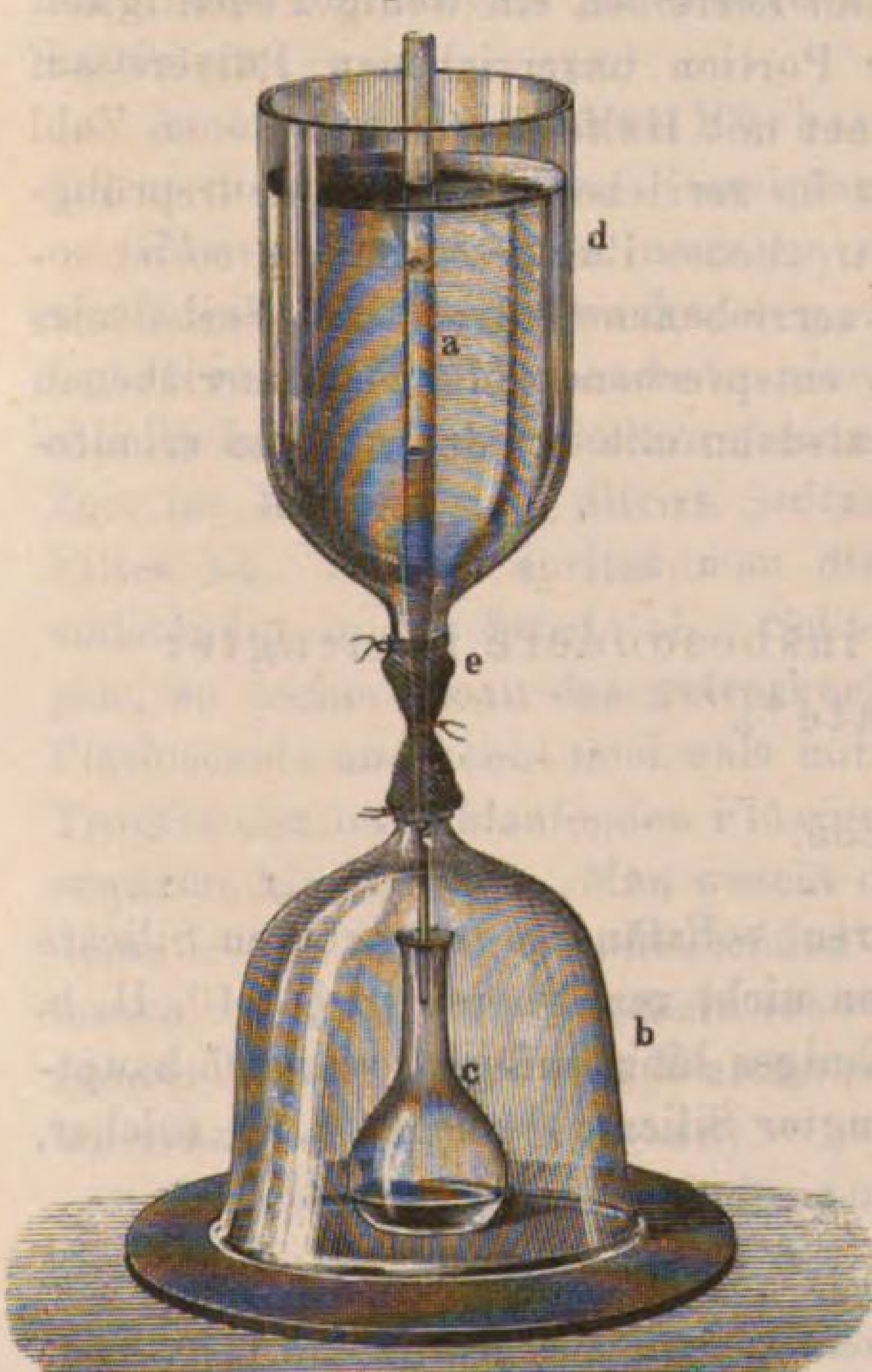
*) Diese Menge ist, weil das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anziehen kann, öfters etwas grösser als die im unzerriebenen Pulver, wesshalb eine Correction in dieser Hinsicht nothwendig wird, siehe unten.

mehr erfolgt. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Gewicht und dem der Röhre mit dem trockenen nicht extrahirten Pulver ist gleich dem ausgezogenen Schwefel, sammt der sehr geringen Wassermenge, welche das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Pulver bei 100° C. weiter abgibt. Man erfährt diese kleine Menge, indem man von der gedachten Differenz die Menge des direct gefundenen Schwefels abzieht. Sie ist der anfangs gefundenen Feuchtigkeit zuzurechnen.

Um nun die kleine Menge des im ausgezogenen Pulver noch enthaltenen Schwefels zu bestimmen, schüttet man einen aliquoten Theil desselben (0,5 bis 0,7 Grm.) heraus, wägt die Röhre wieder und erfährt so die Menge des ausgeschütteten wie des in der Röhre gebliebenen Antheils. Jenen oxydirt man mit Königswasser, dampft mit Salzsäure ab, bestimmt die geringe Menge entstandener Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum, berechnet aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel, dann dessen Menge vom Theil aufs Ganze. Die so erhaltene geringe Quantität (nach Link etwa 0,1 Procent) wird der direct gewogenen Schwefelmenge zugezählt.

In dem in der Röhre gebliebenen Theil des mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Pulvers wird nun zunächst der Salpeter bestimmt. Zu dem Ende befestigt man das Rohr *a* (Fig. 172) nebst dem Gefässe *d* mittelst der Kautschukverbindung *e* luftdicht auf der Luftpumpenglocke *b*, übergiesst den Inhalt von *a* mit kaltem Wasser und saugt dasselbe durch äusserst langsames Auspumpen der Glocke an, so dass es tropfenweise in das Kölbchen *c* gelangt. Diese Operation wird, um das Auskrystallisiren von Salpeter an der Spitze der Röhre *a* zu vermeiden, mit allmählich immer wärmerem bis zu möglichst heissem Wasser wiederholt, wobei das Gefäss *d* mit entsprechend warmem Wasser zu füllen ist. Auf diese Weise lassen sich 2 Grm. Pulver mit 18 bis 24 CC. Wasser vollständig vom Salpeter befreien, und es werden so die Fehler vermieden, welche bei Anwendung grosser Wassermengen dadurch eintreten, dass diese merkliche Mengen organischer Materien aus der Kohle extrahiren.

Fig. 172.



Die Salpeterlösung wird in einem Platintiegel eingedampft, der

Rückstand bei 120° C. getrocknet, gewogen und, da er nur aus einem Theile des Pulvers stammt, vom Theil aufs Ganze berechnet.

Man schiebt jetzt den Asbestpfropf, um ihn aufzulockern, mittelst eines Platindrahtes etwas empor und trocknet die zurückgebliebene Kohle bei 100° C. in einem Strome trockener Luft. Beträgt das Gewicht der Kohle eine Kleinigkeit mehr als die Differenz zwischen dem Gewicht des Salpeters sammt der Kohle, weniger dem des direct gefundenen Salpeters, so ist diese Differenz dadurch bedingt, dass die reine Kohle das Wasser fester zurückhält als die mit Salpeter gemengte. Diese kleine Differenz (von 1 oder 1,5 Milligramm) ist daher als der Kohle noch anhaftendes Wasser zu betrachten und von dem bei der Elementaranalyse zu erhaltenden Wasser abzuziehen.

Zum Behufe der Verbrennung mischt man die Kohle in der Röhre mit etwas chromsaurem Bleioxyd, schneidet die ausgezogene Spitze ab, verschiebt und mischt den Asbestpfropf mit dem Inhalte so lange, bis ein Luftstrom frei über die Masse wegstreichen kann, schiebt das Ganze in eine mit oxydirten Kupferspänen auf geeignete Art angefüllte Verbrennungsröhre und verbrennt wie üblich unter Anwendung eines Sauerstoffstromes (§. 178). Die erhaltenen Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (einschliesslich einer geringen Menge Asche) sind ebenso wie der Salpeter vom Theil aufs Ganze zu berechnen.

Will man nun auch noch den sehr geringen Fehler corrigiren, der dadurch entsteht, dass das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anzieht, so trocknet man eine neue Portion unzerriebenen Pulvers auf die oben angegebene Art und berechnet mit Hülfe der so erhaltenen Zahl die Menge des ursprünglichen Pulvers im zerriebenen. Hat das ursprüngliche 0,5 Wasser geliefert, also 99,5 trockenes Pulver enthalten, so ist somit das Gewicht des getrockneten zerriebenen Pulvers im Verhältniss 99,5 : 100 zu erhöhen, um die ihm entsprechende Menge unzerriebenen Pulvers zu erfahren; auf diese sind alsdann alle bei der Analyse erhaltenen Gewichte zu beziehen.

9. Analyse natürlicher, insbesondere gemengter Silicate*).

§. 235.

Da die Analyse der durch Säuren vollständig zersetzbaren Silicate in §. 140. II. a., die der durch Säuren nicht zerlegbaren in §. 140. II. b. beschrieben ist, so habe ich hier nur Einiges hinzuzufügen, was sich hauptsächlich auf die Untersuchung gemengter Silicate bezieht, d. h. solcher,

*) Vergleiche in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse §. 203 bis 206. Es ist unerlässlich nöthig, der quantitativen Analyse eine genaue und umfassende qualitative Analyse vorhergehen zu lassen.

welche aus Silicaten beider Arten zusammengesetzt sind (Phonolithe, Thonschiefer, Basalte, Meteorsteine etc.).

Nachdem das Silicat möglichst fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet ist, behandelt man es gewöhnlich mit mässig concentrirter Salzsäure längere Zeit bei gelinder Hitze, lässt im Wasserbade eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt; — öfters aber ist es besser, das Pulver mit verdünnter Salzsäure (von etwa 15 Proc.) einige Tage in gelinder Wärme zu digeriren und dann ohne Weiteres abzufiltriren. — Welche Art der Zerlegung einzuschlagen ist, und ob der hier bezeichnete, zuerst von Chr. Gmelin bei der Analyse des Phonoliths eingeschlagene Weg überhaupt zulässig ist, hängt von der Natur der gemengten Mineralien ab. Je leichter zersetzbar der eine, je weniger zersetzbar der andere Gemengtheil ist, je constanter sich bei verschiedenen Versuchen das Verhältniss zwischen dem ungelösten und gelösten Antheil erweist, und je weniger somit der ungelöst gebliebene Theil bei weiterer Behandlung mit Salzsäure angegriffen wird, um so sicherer kann man die angegebene Art der Zerlegung anwenden.

Man erhält durch dieselbe:

a. eine salzsaure Lösung, in welcher neben etwas Kieselsäure die Basen des zersetzten Silicates als Chlormetalle enthalten sind. Sie werden nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden getrennt und bestimmt;

b. einen unlöslichen Rückstand, welcher neben dem unzerlegten Silicat die ausgeschiedene Kieselsäure des zerlegten enthält.

Man trägt letzteren, nachdem er sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden ist, dem man zweckmässig einige Tropfen Salzsäure zusetzt, noch feucht in kleinen Portionen in eine in einer Platinschale enthaltene kochende Lösung von kieselsäurefreiem kohlensaurem Natron, erhält einige Zeit im Kochen und filtrirt jedesmal sehr heiss durch ein gewogenes Filter ab. Zuletzt spritzt man die letzten Antheile des Niederschlages vollständig in die Schale ab. Sollte dies nicht ganz nach Wunsch gelingen, so äschert man das getrocknete Filter ein, bringt die Asche in die Platinschale und kocht nochmals mit kohlensaurer Natronlösung, bis einige Tropfen der letztablaufenden Flüssigkeit mit überschüssiger Salmiaklösung erwärmt klar bleiben. Man wäscht das Ungelöste erst mit heissem Wasser, dann — um jede Spur anhaftenden kohlensauren Natrons sicherer zu entfernen — mit durch Salzsäure schwach angesäuertem, endlich wieder mit reinem Wasser aus. Die Waschwasser sammelt man am besten in einem besonderen Gefässe (H. Rose).

Die alkalische Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene, dem durch Säure zersetzten Silicate angehörige, Kieselsäure nach §. 140. II. a. Das ungelöste Silicat trocknet man bei 100° C. und wägt. Es ergibt sich aus der Differenz die Menge

des gelösten. Mit dem ungelösten Silicate verfährt man alsdann genau nach §. 140. II. b.

Zuweilen enthalten die bei 100° C. getrockneten Silicate Wasser. Man bestimmt es, indem man eine abgewogene Probe des bei 100° C. getrockneten gemengten Silicates im Platintiegel oder, bei Anwesenheit von Kohle oder von Eisenoxydul, in einer Röhre glüht, durch welche man einen Strom trockener Luft saugt, um das ausgetriebene Wasser einer gewogenen Chlorcalciumröhre zuzuführen. — Um zu beurtheilen, ob das hierdurch ausgetriebene Wasser dem durch Salzsäure zersetzbaren oder dem unzersetzbaren Silicate angehört, glüht man sodann auch eine bei 100° C. getrocknete Probe des letzteren in gleicher Art. Hätte beispielsweise ein gemengtes Silicat aus 50 Proc. zersetzbarem und 50 Proc. unzersetzbarem Silicat bestanden, und enthielte das letztere 47 Thle. wasserfreie Substanz und 3 Thle. Wasser, so würde die Wasserbestimmung des gemengten Silicates 3 Proc., die des unzerlegbaren 6 Proc. liefern, und der Umstand, dass sich 3 : 6 verhält wie das unzerlegbare Silicat (50 Proc.) zum gemengten (100 Proc.), lehrt, dass das zerlegbare beim Glühen kein Wasser abgibt.

Reagiren die sich entwickelnden Wasserdämpfe sauer in Folge entweichenden Chlorwasserstoffs oder Kieselfluors, so menge man die Verbindung mit 6 Theilen fein geriebenen und frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, wäge das Ganze, glühe seinen Inhalt und wäge wieder. Sollte auch jetzt das übergehende Wasser noch sauer reagiren, so müsste man das Retörtchen mit einer kleinen Vorlage verbinden, in dieser etwas Wasser vorschlagen und schliesslich die darin enthaltene Kieselfluorwasserstoffsäure bestimmen. Nach Sainte-Claire Deville und Fouqué*) lässt sich durch richtiges Glühen in der Regel das Wasser frei von Fluorverbindungen austreiben, indem letztere erst bei weit höherer Temperatur entweichen, als ersteres. Das Fluor entweicht bei stärkerem Glühen alsdann entweder als Fluoralkalimetall oder als Kieselfluor.

Zuweilen enthält der durch Salzsäure unzersetzbare Theil des gemengten Silicates kohlige organische Materien. In dem Falle ist es am sichersten, einen aliquoten Theil im Sauerstoffstrome zu behandeln und die erzeugte Kohlensäure zu wägen (§. 178.). — Nach Delesse finden sich in den den Silicaten beigemengten organischen Materien stets oder doch meist Spuren von Stickstoff.

Ziemlich häufig enthalten die Silicate Beimengungen anderer Mineralien (Magneteisen, Schwefelkies, Apatit, kohlensauren Kalk etc.), die man bald mit blossem oder bewaffnetem Auge entdecken kann, bald nicht. Es ist nicht wohl möglich, ein allgemein gültiges Verfahren für solche Fälle anzugeben; ich bemerke daher nur, dass man zuweilen der Behandlung mit Salzsäure eine solche mit Essigsäure kann vorausgehen lassen. Es gelingt hierdurch namentlich eine Trennung der kohlensauren alkali-

*) Compt. rend. 38. 317; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 78.

schen Erden ohne Mühe. Als Beispiele vollständig durchgeführter Untersuchungen dieser Art können die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen der Nassauischen Schalsteine von Dollfuss und Neubauer*) gelten.

Sind in den Silicaten Schwefelmetalle enthalten, so bestimmt man den Schwefelgehalt nach einer der §. 148. II. A. angegebenen Methoden auf trockenem oder — und dies ist in der Regel vorzuziehen — nassem Wege, oder nach der Methode von Carius (S. 611). Bei den Methoden auf nassem Wege ist zu berücksichtigen, dass, wenn Baryt, Strontian oder Bleioxyd zugegen ist, ein Theil der entstandenen Schwefelsäure sich in dem unlöslichen Rückstande befindet, — beim Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali ist dies nicht der Fall. — Enthält das Silicat neben Schwefelmetall gleichzeitig ein schwefelsaures Salz, so bestimmt man dessen Schwefelsäuregehalt, indem man eine besondere Portion des Silicates mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron andauernd kocht, filtrirt und die Schwefelsäure im angesäuerten Filtrat mit Chlorbaryum fällt. Die so ermittelte Menge Schwefelsäure, abgezogen von der, welche beim Behandeln mit Oxydationsmitteln erhalten wurde, lässt alsdann die dem Schwefel im Schwefelmetall entsprechende finden.

Der Eisenoxydulgehalt in Silicaten wird zweckmässig ermittelt, indem man eine Portion in zugeschmolzener Glasröhre mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt (S. 378) und in der erhaltenen Lösung das Eisenoxydul mit chromsaurem oder übermangansaurem Kali, oder aber das Eisenoxyd mit Zinnchlorür maassanalytisch bestimmt.

Enthalten Silicate kleine Mengen von Titansäure, wie dies sehr häufig der Fall ist, so muss man besonders vorsichtig sein, dass man dieselbe nicht übersieht.

Hat man die Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden, sei es, dass das Silicat durch Salzsäure zerlegt wurde, sei es, dass es vorher mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen worden ist, so findet sich, wenn das Abdampfen im Wasserbade ausgeführt, und die trockene Masse mit nicht zu wenig Salzsäure behandelt worden ist, die Titansäure nicht oder kleinsten Theiles bei der Kieselsäure, sondern in der salzsauren Lösung.

Um zu erfahren, ob die abgeschiedene Kieselsäure Titansäure enthält, behandelt man sie in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure, verdampft, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst in kaltem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und scheidet die Titansäure nach der §. 107. pos. 2. angegebenen Methode aus der schwefelsauren Lösung ab.

Die Hauptmenge der Titansäure findet man gewöhnlich in der von der Kieselsäure abfiltrirten salzsauren Lösung. Sie schlägt sich, wenn

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 199.

man mit Ammon fällt (§. 161. 4.), zugleich mit Eisenoxyd und Thonerde nieder. In diesem Niederschlage wird sie entweder bestimmt, indem man denselben zuerst im Wasserstoffstrome glüht, das reducirte Eisen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser aufnimmt und die Titansäure durch Kochen fällt (§. 107), — oder, indem man den aus Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure bestehenden Niederschlag geradezu mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser löst, die Lösung mit kohlensaurem Natron möglichst neutralisirt und mit Wasser so verdünnt, dass in 50 CC. höchstens 0,1 Grm. der Oxyde enthalten ist. Man setzt jetzt der Lösung in der Kälte unterschwefligsaures Natron im schwachen Ueberschusse zu, wartet bis die anfangs violett gewordene Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat und somit alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, erhitzt zum Sieden, erhält darin, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel erst bei aufgesetztem Deckel gelinde, zur Verjagung des Schwefels, dann bei Luftzutritt stark. Man erhält so die Thonerde (Chancel*) und Titansäure (A. Stromeyer**) zusammen, frei von Eisenoxyd, und trennt sie alsdann nach der oben angegebenen Methode, bei welcher jedoch zu bemerken, dass beim Kochen der schwefelsauren Lösung die Titansäure sich nur fast vollständig, aber nicht ganz vollständig niederschlägt (Riley***).

Nach einem von dem beschriebenen Verfahren der Silicat-Analyse etwas abweichenden Gange verfährt man bei der im Folgenden zu beschreibenden Analyse der Thone.

10. Analyse der Thone.

§. 236.

Die Thone, aus der Verwitterung des Feldspaths oder ähnlicher Silicate hervorgegangen, stellen gewöhnlich Gemenge dar von eigentlichem Thon mit Quarz- oder Feldspathsand und enthalten öfters auch ausgeschiedene, durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron ausziehbare Kieselsäure.

Da es für die Verwendung der Thone von Wichtigkeit ist, nicht nur die chemische Zusammensetzung im Ganzen zu kennen, sondern auch darüber ein Urtheil zu erhalten, aus welchen mechanisch trennbaren Bestandtheilen ein Thon besteht, so lässt man zweckmässig der chemischen Analyse eine mechanische vorausgehen †).

*) Compt. rend. 46. 987; — Annal. d. Chem. u. Pharm. 108. 237.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 127.

***) Journ. of. the Chem. Soc. 15. 311; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 70.

†) Vergleiche meine „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone", Journ. f. prakt. Chem. 57. 65.

A. Mechanische Analyse.

Mit Hülfe der mechanischen Analyse gelingt es, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämmbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Zu ihrer Ausführung bedient man sich des sehr zweckmässigen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze *) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat. Man gebraucht somit:

a. ein Glas von der Gestalt eines grossen Champagnerglases, auf dessen Mündung ein 15 Millim. breiter Messingrand gekittet ist, welcher an der Seite ein etwas abwärts gerichtetes Ausflussrohr hat. Die Höhe des Schlämmglases im Lichten, also von der tiefsten Stelle der Höhlung bis zum oberen Rande der Messingfassung, beträgt 20 Centim., der Durchmesser an der Mündung 7 Centim.

b. Ein Trichterrohr, dessen Trichter 5 Centim. Durchmesser, dessen Röhre 40 Centim. Länge und etwa 7 Millim. Durchmesser hat. Unten ist dasselbe so ausgezogen, dass die Mündung nur 1,5 Millim. Durchmesser hat.

c. Ein mit Wasser zu füllendes Gefäss von mindestens 10 Liter Inhalt, oben mit einer Eingussöffnung, an der Seite unten mit einem Hahn versehen. Dasselbe wird am besten aus Zinkblech angefertigt. Es steht auf einem auf- und abschiebbaren Träger. An den Hahn befestigt man das Trichterrohr mit einer kleinen Schnur, so dass es hängt. Der Ausfluss des Hahns muss sich im oder über dem Trichter des Rohres befinden.

d. Eine Schale oder ein grosses Becherglas, um die beim Schlämmen abfliessende Flüssigkeit aufzufangen.

Man zerdrückt nun zum Behufe des Abschlämmens 30 Grm. des lufttrockenen Thones und kocht sie mit dem 2- bis 3fachen Volumen Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale, um eine vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Nach dem Erkalten giesst und spült man den Inhalt der Schale vollständig in das Schlämmglas, öffnet den Hahn des Wassergefässes ein wenig und senkt das Trichterrohr, während der Wasserstrahl aus demselben strömt, in das Schlämmglas. Durch Niedrigerstellen des Wassergefässes oder Höherstellen des Schlämmglases sorgt man, dass sich die Spitze des Trichterrohres einige Millimeter von der tiefsten Stelle der Höhlung des Gefässes befindet, und durch richtige Stellung des Hahns, dass das Wasser immer den Trichter des Rohres etwa zur Hälfte füllt. Unter diesen Verhältnissen ist die Druckhöhe des Wassers (d. h. der Niveauunterschied im Schlämmglas und Trichterrohr) etwa 20 Centimeter.

Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stür-

*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

misch aufgewühlt, aber nur die feineren und feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen, während der Streusand im Schlämmglase zurückbleibt. Wenn das Wasser fast klar abfliesst, schliesst man den Hahn, nimmt das Schlämmglas weg und giesst rasch die noch ein wenig trübliche, über dem Streusand stehende Flüssigkeit in die Schale ab, den Sand aber spritzt man mittelst einer Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl in eine kleine Schale, trocknet, glüht und wägt ihn.

Die Schale oder das Becherglas, worin sich die abgeschlämmte trübe Flüssigkeit befindet, lässt man mindestens 6 Stunden lang stehen, giesst dann die klare oder auch noch trübe über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit weg, den Bodensatz aber, in welchem sich nun sicher aller Staubsand befindet, spült man in das Schlämmglas und wiederholt die vorhin beschriebene Operation des Schlämmens, mit dem Unterschiede, dass man das Wasser nur, und zwar auf die Wandung des Trichters, austropfen, nicht aber in einem Strahle ausfliessen lässt, so dass die Wassersäule im Trichterrohre nur etwa 3 Centim. höher steht, als die im Schlämmglase. — Die Operation wird fortgesetzt, bis das Wasser klar abfliesst, was erst nach 3 bis 4 Stunden der Fall sein wird. Mit dem zurückbleibenden Staubsand verfährt man alsdann wie zuvor mit dem Streusand.

Man glüht jetzt eine weitere abgewogene Menge des lufttrockenen Thones anhaltend, um seinen Wassergehalt kennen zu lernen und erfährt alsdann die Menge der feinsten abschlämmbaren Theilchen (des eigentlichen Thons) aus der Differenz. So lieferte mir der magere Thon von Hillscheid und der weit fettere von Ebernhahn folgende Resultate:

	Thon von Hillscheid.	Thon von Ebernhahn.
Streusand	24,68	6,66
Staubsand	11,29	9,66
Thon	57,82	74,82
Wasser	6,21	8,86
	100,00	100,00

B. Chemische Analyse.

Erste Methode.

a. Man zerreibt den Thon aufs Feinste, trocknet eine gewogene Menge mehrere Tage lang bei 100° C. und erfährt so den Gehalt des Thones an Feuchtigkeit. Den getrockneten Thon bringt man in ein zu verschliessendes Röhrchen.

b. Man schliesst 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones mit kohlensaurem Natron-Kali auf und verfährt genau nach §. 140. II. b. — Die erhaltene salzsaure, von der (auf Titansäure nach S. 773 zu prüfenden) Kieselsäure getrennte Lösung verdampft man, unter Zusatz

von einigen Tropfen Salpetersäure, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, verdünnt mit Wasser, versetzt mit überschüssigem reinem kohlensaurem Baryt und lässt damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digeriren, dann filtrirt man ab und wäscht den aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus. Man löst ihn sodann in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und theilt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in zwei gleiche Theile α und β:

α fällt man mit Ammon, filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme, glüht (zuletzt mit dem Gasgebläse), wägt, multiplicirt mit 2 und findet so Thonerde + Eisenoxyd*);

β concentrirt man und bestimmt darin das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (S. 242) oder man versetzt mit Weinsäure, Ammon und Schwefelammonium und bestimmt das Eisen als Sulfür (S. 240). Die erhaltene oder aus dem Sulfür berechnete Eisenoxydmenge ist mit 2 zu multipliciren.

Die Thonerde ist = dem Resultate von α — dem Resultat von β und eventuell — den kleinen Mengen Titansäure und Kieselsäure, welche sich in α fanden und die natürlich auch erst mit 2 zu multipliciren sind.

Das von dem durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat versetzt man, ohne es vorher zu concentriren, vorsichtig mit Schwefelsäure, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gibt. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engt man etwas ein (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden kann), und trennt alsdann Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

c. Man behandelt 1 bis 2 Grm. des bei 100° C. getrockneten Thones unter Zusatz von Schwefelsäure mit starker wässeriger Flusssäure (S. 374), mit Fluorwasserstoffgas (Seite 375) oder mit Fluorammonium (H. Rose**). Um die Aufschliessung mit letzterem zu bewirken, wird der fein zerriebene Thon in einer Platinschale mit der sechsfachen Menge des Salzes und etwas Wasser zuerst gelinde erwärmt, dann allmählich zum schwachen Rothglühen (aber nicht stärker) erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure verdampft. — Die nach der einen oder anderen Art gewonnenen schwefelsauren Salze behandelt man mit Salzsäure. Bleibt etwas ungelöst, so lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab und unterwirft den Rückstand einer neuen Behandlung mit Fluorwasserstoff oder Fluorammonium. Zu der verdünnten salzsauren Lösung fügt man vorsichtig Chlorbaryum, so lange ein Nieder-

*) In diesem Niederschlage findet man gewöhnlich die grössere Menge etwa anwesender Titansäure, wenn man sie nach der im vorhergehenden Paragraphen (S. 774) beschriebenen Methode behandelt. Bleibt beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe ein kleiner Rest von Kieselsäure.

**) Pogg. Annal. 108. 20.

schlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und etwas Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, wäscht aus, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze und verfährt sodann zur Bestimmung der Alkalien in der noch Magnesia und Kalk enthaltenden Flüssigkeit nach S. 445 (16).

d. Man bestimmt die Menge des Wassers durch andauerndes Glühen einer gewogenen Probe des bei 100° C. getrockneten Thones im Platintiegel. — (Der so gefundene Gewichtsverlust gibt aber das gebundene Wasser gewöhnlich etwas zu hoch an, da viele Thone Spuren organischer Materien enthalten, welche beim Glühen zersetzt werden, und da ferner manche beim Glühen geringe Mengen von Salmiak entweichen lassen. — Vergl. meine oben angeführte Abhandlung.)

Man kennt nunmehr die Zusammensetzung des Thones im Ganzen. Soll nun noch ermittelt werden, ein wie grosser Theil der gefundenen Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen des Thones ist (A), ein wie grosser als Kieselsäurehydrat (B), und ein wie grosser als Quarzsand oder etwa auch in einem in Gestalt von Sand beigemengten Silicat (etwa in Feldspathsand) vorhanden ist (C), so sind noch folgende Versuche nöthig:

e. Man erhitzt eine dritte Portion des bei 100° C. getrockneten Thones (1 bis 2 Grm.) mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat, welchem man etwas Wasser zugefügt hat, 8 bis 10 Stunden lang, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man lässt erkalten, fügt Wasser zu, wäscht den ungelösten Rückstand (A + B + Sand) aus, trocknet, glüht und wägt ihn und behandelt ihn dann mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, wie es in §. 235. b. angegeben ist. Der ungelöst bleibende Sand wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, gewogen. Durch Subtraction des Sandes von der erst erhaltenen Summe erhält man A + B. — Ist diese erst erhaltene Summe gleich der Gesammtmenge der Kieselsäure, welche man bei der Analyse (in b.) gefunden hat, so ist der Sand reiner Quarzsand, ist sie dagegen höher, so ist der Sand kein reiner Quarzsand, sondern das mehr oder weniger sandige Pulver eines Silicates, z. B. Feldspathsand, und als C ist alsdann die Differenz aufzuführen, welche man durch Subtraction von A + B von der in b. gefundenen Gesammtkieselsäure erhält. — Wünscht man im letzteren Fall die Zusammensetzung des Sandes genauer kennen zu lernen, so muss von dem abgeschiedenen eine besondere Analyse gemacht werden.

f. Um die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron aus dem Thone ausziehen lässt (B) und von der man annehmen kann, das sie als Kieselsäurehydrat vorhanden ist, kocht man eine etwas grössere gewogene Portion des bei 100° C. getrockneten Thones mit der genannten Lösung wiederholt aus und bestimmt die Kieselsäure im Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure. A ist endlich = A + B — B.

Zweite Methode.

Liegen Thone zur Analyse vor, deren thoniger Theil durch Schwefelsäure leicht zersetzt wird, und deren sandiger Theil Quarzsand ist, so lässt sich die Analyse sehr vereinfachen, und ich wende alsdann folgendes Verfahren an:

a. Vorbereitung, Trocknen und Wasserbestimmung wie bei der ersten Methode.

b. Man zerlegt etwa 2 Grm. mit Schwefelsäure wie in e. der ersten Methode, entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und filtrirt Kieselsäure und Sand ab. Nachdem sie gewogen, werden sie durch kohlensaure Natronlösung getrennt und das Gewicht des Sandes bestimmt.

c. Zu dem in b. erhaltenen Filtrate fügt man vorsichtig und mit Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd nach einigen Stunden ab, entfernt aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate die letzte Spur Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft das Filtrat zuletzt in einer kleinen Schale und verfährt mit dem Rückstande nach §. 161. 5. (117). Die dort angegebene Methode nimmt eine sehr einfache Form an, weil bestimmbare Mengen von Mangan in den Thonen in der Regel nicht vorhanden sind.

11. Analyse der Kalksteine, Dolomite, Mergelarten etc.

Da die kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia enthaltenden Mineralien in der Industrie und Landwirthschaft eine höchst wichtige Rolle spielen, so ist ihre Analyse eine in den chemischen Laboratorien häufig vorkommende Arbeit. Je nach dem Gesichtspunkte, von welchem aus die Analyse unternommen wird, gestaltet sich dieselbe auf verschiedene Weise. Für technische Zwecke genügt die Kenntniss der Hauptbestandtheile, den Geologen interessiren auch die in kleiner Menge vorhandenen Stoffe, und der Agriculturchemiker fragt nicht nur nach den Bestandtheilen, sondern auch nach dem Zustande der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, in welchem sie vorhanden sind.

Im Folgenden gebe ich zunächst ein Verfahren an für die vollständige und genaue Analyse, sodann werde ich die maassanalytischen Methoden besprechen, welche die Bestimmung des kohlensauren Kalkes (und der kohlensauren Magnesia) gestatten.

Der quantitativen Analyse lasse man eine genaue qualitative Prüfung vorhergehen.

A. Methode zur vollständigen Analyse.

§. 237.

a. Man pulvert ein grösseres Stück des Minerals, mengt das Pulver gleichmässig und trocknet es bei 100° C.

b. Man behandelt etwa 2 Grm. im bedeckten Becherglase mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, verdampft in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser, filtrirt auf getrocknetem und gewogenem Filter ab, wäscht den unlöslichen Rückstand aus, trocknet bei 100° C. und wägt ihn. Er besteht in der Regel aus abgeschiedener Kieselsäure, Thon und Sand, enthält aber nicht selten auch humusartige Materien. Wünscht man denselben genauer kennen zu lernen, so bietet g. Gelegenheit.

c. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Chlorwasser, dann mit Ammon in geringem Ueberschuss und lässt bedeckt einige Zeit in mässiger Wärme stehen. Den Niederschlag, welcher neben Eisenoxyd-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat etwaige Phosphorsäure und stets auch Spuren von Kalk und Magnesia enthält, filtrirt man ab, wäscht ihn etwas aus, löst ihn aufs Neue in Salzsäure, erhitzt die Lösung, fällt sie, nach Zusatz von Chlorwasser, wieder mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Ammonniederschlages — Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Thonerde, Phosphorsäure — bietet g. Gelegenheit.

d. Die von der ersten und zweiten Fällung mit Ammon abfiltrirten Flüssigkeiten vereinigt man und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

e. Gibt der bei 100° C. getrocknete Kalkstein beim Glühen noch Wasser ab, so bestimmt man dasselbe am besten nach §. 36.

f. Enthält der Kalkstein von flüchtigen Bestandtheilen nur Wasser und Kohlensäure, so kann man ihn zur Bestimmung der letzteren mit Boraxglas glühen (Seite 362. c.). Zieht man von dem hierbei erhaltenen Gewichtsverluste den in e. ermittelten Wassergehalt ab, so ergibt sich die Kohlensäure. Lässt sich dies Verfahren nicht anwenden, so bestimmt man die Kohlensäure nach Seite 364, bb. oder am genauesten nach Seite 367, e.

g. Zur Ermittelung einiger in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheile, sowie zur weiteren Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes und des Ammonniederschlages löst man 20 bis 50 Grm. des Minerals in Salzsäure. Da das Abdampfen so grosser Mengen von Flüssigkeiten zur Trockne sehr lästig ist, so filtrire man die von Kohlensäure

durch längeres Erwärmen befreite Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter in einen Literkolben ab, wasche den Rückstand aus, trockne und wäge ihn. (Sein Gewicht wird mit dem in b. erhaltenen nicht ganz übereinstimmen, weil letzterer auch die Kieselsäure schon enthielt, welche hier noch in Lösung ist.)

α. Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

aa. Man behandelt einen Theil mit kochender Lösung von reinem kohlensaurem Natron (§. 235. b.), scheidet aus der Lösung die Kieselsäure ab (§. 140. II. a.) und erfährt so die Menge der im Rückstande vorhandenen in Alkalien löslichen Kieselsäure.

bb. Man behandelt einen Theil nach dem bei Silicaten üblichen Verfahren (§. 140. II. b.). Von der hierbei sich ergebenden Kieselsäure ist die in aa. gewonnene abzuziehen.

cc. Enthält der Rückstand organische Stoffe (Humussubstanzen), so bestimmt man in einem Theile den Kohlenstoff elementaranalytisch (Seite 577, b.). Man kann mit Petzholdt*), der in dieser Weise die färbenden organischen Stoffe verschiedener Dolomite bestimmte, annehmen, dass 58 Kohlenstoff 100 organischer Substanz (Huminsäure) entsprechen.

dd. Enthält der Rückstand Schwefelkies, vgl. Petzholdt a. a. O., Ebelmen**), Deville***), Roth†), so schmelze man eine weitere Portion des Rückstandes mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weiche mit Wasser auf, verdampfe mit Salzsäure zur Trockne, befeuchte mit Salzsäure, erwärme mit Wasser, filtrire, bestimme die Schwefelsäure im Filtrat und berechne aus deren Menge die des Schwefelkieses ††).

β. Untersuchung der salzsauren Lösung.

aa. Man behandelt die Hälfte der auf 1000 CC. gebrachten, gleichmässig gemischten salzsauren Lösung zur Bestimmung der in die Lösung übergegangenen Kieselsäure, zur Bestimmung des Baryts, des Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls und der Phosphorsäure nach §. 209. 7 (Seite 692).

bb. Obgleich man nun die Prüfung beziehungsweise Bestimmung von durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen,

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 194.

**) Compt. rend. 33. 681.

***) Compt. rend. 37. 1001; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

†) Journ. f. prakt. Chem. 58. 84.

††) Ist schwefelsaurer Baryt oder Strontian im Rückstande, so regeneriren sich dieselben wieder beim Abdampfen der aufgeweichten Masse mit Salzsäure. Sie bleiben daher auf dem Filter zurück, während die aus dem Schwefel des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure in das Filtrat übergeht.

z. B. Kupfer, auch in das für aa. empfohlene Verfahren einschieben kann, so ist es doch bequemer, zu dem Behufe ein neues Viertheil der salzsauren Lösung zu verwenden. — Der beim Einleiten in die erwärmte verdünnte Lösung entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe weiter zu prüfen.

cc. Das letzte Viertheil der salzsauren Lösung wird zur Bestimmung der Alkalien*) verwandt. Man versetzt es zu dem Ende mit Chlorwasser, dann mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und trennt zuletzt die Magnesia von den Alkalien nach Seite 445 (16.). Sollen die Resultate Vertrauen verdienen, so sind die angewandten Reagentien aufs Sorgfältigste zu prüfen, ob sie nicht kleine Mengen von fixen Alkalien enthalten, ebenso muss die Anwendung von Glas- und Porzellangefässen thunlichst vermieden werden.

Sollte der Kalkstein ein in Salzsäure lösliches schwefelsaures Salz enthalten, so fällt man zunächst durch einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum die Schwefelsäure aus, lässt absitzen, filtrirt den nach üblicher Art zu bestimmenden schwefelsauren Baryt ab, und verfährt dann erst zur Bestimmung der Alkalien nach Angabe.

h. Da in Kalkspathen und Arragoniten Fluorverbindungen vorkommen können (Jenzsch**), so darf bei einer genauen Analyse der Kalksteine auch das Fluor nicht unberücksichtigt bleiben. Man behandle daher eine grössere Probe mit Essigsäure, bis der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia zerlegt sind, verdampfe zur Trockne, bis alle überschüssige Essigsäure entwichen ist und ziehe den Rückstand mit Wasser aus (§. 138. I.). Man hat alsdann das Fluor im Rückstand. Lässt es sich in einer Probe desselben deutlich nachweisen***), so kann man dann eine quantitative Bestimmung nach §. 166. 5. versuchen.

i. Enthalten Kalksteine Chlorverbindungen, so behandelt man eine grössere Probe mit Wasser und Salpetersäure in sehr gelinder Wärme, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

*) Ob und welche Alkalien in einem Kalksteine enthalten sind, erforscht man am einfachsten nach dem von Engelbach (Annal. d. Chem. u. Pharm. 123. 260) angegebenen Verfahren, d. h. man glüht eine Portion des zerriebenen Kalksteines heftig im Platintiegel über dem Gebläse, kocht mit wenig Wasser aus, neutralisirt mit Salzsäure, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und prüft spectralanalytisch. Der durch kohlensaures Ammon abgeschiedene Niederschlag, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, kann in gleicher Weise auf Strontian und Baryt geprüft werden.

**) Pogg. Annal. 96. 145.

***) Siehe meine Anl. zur qual. Analyse, 11. Aufl. §. 146. 6.

k. Von agriculturchemischem Standpunkte aus ist es oft interessant, genauer zu wissen, wie sich ein Kalkstein oder Mergel zu schwächeren Lösungsmitteln verhält. Man kann alsdann das Mineral zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure, ferner mit Salzsäure behandeln und jede Lösung wie auch den Rückstand getrennt untersuchen. In dieser Weise sind die von C. Struckmann*) mitgetheilten Mergelanalysen ausgeführt.

l. Um in hydraulischen Kalken den kohlensauren, beziehungsweise kaustischen Kalk von den Silicaten zu trennen, hat Deville**) Kochen mit salpetersaurer Ammonlösung vorgeschlagen, welche den kohlensauren und reinen Kalk lösen, die Silicate aber nicht zersetzen soll. Gunning***) fand jedoch, dass bei diesem Verfahren auch die Thonerdekalk-Silicate unter Abscheidung von Kieselsäure mehr oder weniger zersetzt werden. — Vorläufig ist noch kein Mittel bekannt, welches den angegebenen Zweck absolut genau erreichen lässt; am meisten zu empfehlen dürfte die Behandlung mit verdünnter Essigsäure sein, C. Knausz†) bediente sich der Salzsäure.

B. Maassanalytische Bestimmung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia (für technische Zwecke).

§. 238.

a. Enthält ein Mineral nur kohlensauren Kalk, so lässt sich die Menge des letzteren aus dem Säurequantum ersehen, welches zu seiner Zersetzung erforderlich ist. Man wählt alsdann das Verfahren, welches §. 223. beschrieben ist ††). Derselbe Zweck lässt sich auch in anderer Weise erreichen, indem man, etwa nach Seite 364, bb. die Kohlensäure bestimmt, welche das Mineral enthält, und für 1 Aeq. derselben = 22, 1 Aeq. kohlensauren Kalk = 50 in Rechnung bringt.

b. Enthält aber ein Mineral kohlensaure Magnesia neben kohlensaurem Kalk, so erhält man durch beide Verfahrungsweisen Resultate, welche die Menge des kohlensauren Kalks sammt der der kohlensauren Magnesia angeben, die letztere ausgedrückt durch ihre äquivalente Menge kohlensauren Kalks (d. h. für je 42 kohlensaure Magnesia findet man 50 kohlensauren Kalk).

Will man daher die Menge des Kalks und der Magnesia gesondert erfahren, so muss man ausser der vorzunehmenden Gesammtbestimmung

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 170.

**) Compt. rend. 37. 1001; — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

***) Journ. f. prakt. Chem. 62. 318.

†) Gewerbebl. aus Würtemberg 1855. Nr. 4; — Chem. Centralbl. 1855. S. 244.

††) Diese Methode, in etwas veränderter Ausführung, ist zuerst von Bineau vorgeschlagen worden.

auch noch den Kalk oder die Magnesia allein bestimmen. Man kann zu dem Behufe eine der beiden folgenden Methoden wählen.

1. Man versetzt die verdünnte Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals mit Ammon und oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt alsdann. Man glüht den Niederschlag von oxalsaurem Kalk sammt dem Filter und behandelt den so entstandenen kohlensauren Kalk nach §. 223. Man erfährt so die Menge des Kalks allein und somit aus der Differenz, nach geeigneter Umrechnung des kohlensauren Kalks auf kohlensaure Magnesia, die Menge der letzteren. Soll die Trennung des Kalks von der Magnesia ganz genau ausfallen, so ist doppelte Fällung nöthig (§. 154. 6. a.).

2. Man versetzt die Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals in gewöhnlicher, nicht titrirter Salzsäure (von der man einen möglichst geringen Ueberschuss anwendet) mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierdurch wird nur die Magnesia gefällt. Man filtrirt sie ab, wäscht sie aus, behandelt sie nach §. 223. und erfährt so die Menge der Magnesia. Zieht man die ihr äquivalente Menge kohlensauren Kalks ab von dem Resultat der Gesammtbestimmung, so ergibt sich die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalks.

Die Methode 2. ist nur dann zu empfehlen, wenn wenig Magnesia zugegen ist.

12. Analyse der Eisenerze.

Die am häufigsten zur Anwendung und folgeweise zur Untersuchung kommenden Eisenerze sind: der Rotheisenstein, der Brauneisenstein, Raseneisenstein, Magneteisenstein und Spatheisenstein. Bald handelt es sich um vollständige Analyse, bald nur um die Bestimmung einzelner Bestandtheile (des Eisengehaltes, der Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.), bald nur um die Ermittelung des Eisens.

A. Methoden zur vollständigen Analyse.

§. 239.

I. Rotheisenstein.

Enthalten Rotheisensteine nur Eisenoxyd, Feuchtigkeit und in Säuren unlösliche Gangart, so empfiehlt sich zu ihrer Analyse die Methode 1, — enthalten sie aber auch Phosphorsäure, kohlensaure alkalische Erden, Manganoxydul etc., so rathe ich die Methode 2. anzuwenden.

Erste Methode.

Man pulvert den Stein aufs Feinste und trocknet bei 100° C.

a. Man wägt eine Probe in einem Platin- oder Porzellanschiffchen*) ab, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet einen Strom trockner Luft durch die Röhre und erhitzt die Probe bis etwa noch vorhandenes Wasser ausgetrieben ist. Man lässt im Luftstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Gehalte an Wasser.

b. Man schiebt das Schiffchen wieder in die Glasröhre und erhitzt es in einem Strome trocknen Wasserstoffgases, bis kein Wasser mehr gebildet wird, zuletzt möglichst stark. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem mit dem Eisen zu Oxyd verbundenen Sauerstoff und lässt somit das Eisenoxyd berechnen.

c. Man bringt das das reducirte Eisen enthaltende Schiffchen, an dessen Oehr man einen Platindraht befestigt hat, in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, giesst etwas Wasser, dann verdünnte Schwefelsäure hinzu und verschliesst das Kölbchen, indem man den Platindraht einklemmt, nicht luftdicht. Das fein zertheilte Eisen löst sich unter Wasserstoffentwickelung auf, durch gelindes Erwärmen unterstüzt man den Process. Sobald er beendigt, zieht man das Schiffchen in die Höhe, spült es ab, erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Sieden, um den Wasserstoff auszutreiben, lässt erkalten, füllt zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der Flüssigkeit heraus und bestimmt den Eisengehalt mit übermangansaurem oder chromsaurem Kali (Seite 229 und 235). Dieses Resultat muss mit dem in b. erhaltenen übereinstimmen. — Wäre dies nicht genügend der Fall, so könnte ein geringer Oxydgehalt der Eisenoxydullösung die Ursache sein. In dem Falle müsste man weitere 100 CC. erst mit etwas Zink (am besten im Kohlensäurestrom) kochen und dann das Titriren mit Chamäleonlösung wiederholen.

d. Den auf dem Boden des Kolbens abgesetzten Rückstand sammelt man auf einem Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Derselbe besteht in der Regel aus Kieselsäure, er kann auch Thonerde und Titansäure enthalten Um letztere zu finden und eventuell zu bestimmen, schmelzt man den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in kaltem Wasser und versucht die Titansäure durch andauerndes Kochen abzuscheiden (§. 107).

Zweite Methode.

Dieselbe ist der gleich, welche man bei Analyse der Brauneisensteine anwendet, siehe das Folgende.

*) Der Versuch kann auch in einer Kugelröhre gemacht werden, sofern diese von schwer schmelzbarem Glase ist.

Ist der Rotheisenstein sehr fein gepulvert, und wendet man zum Zersetzen und Auflösen starke rauchende Salzsäure in nicht zu geringer Menge und bei Digestionswärme nicht aber Siedehitze an, so kann man stets darauf rechnen, dass die Zersetzung und Lösung in einigen Stunden beendigt ist. — Die abgeschiedene Kieselsäure ist nach Seite 372 auf Titansäure zu prüfen.

II. Brauneisenstein.

Die Brauneisensteine enthalten das Eisen ganz oder grösstentheils als Oxydhydrat, ferner Manganoxyde, Thonerde, öfters kleine Mengen von Kalk und Magnesia, von Kieselsäure (an Basen gebundene), Phosphorsäure und Schwefelsäure und bald grössere, bald kleinere Quantitäten von Quarzsand oder in Salzsäure unlöslicher Gangart *).

Man beginnt die Analyse damit, den Stein fein zu pulvern, das Pulver je nach Umständen unter dem Exsiccator oder bei 100^0 C. zu trocknen und, um den Wassergehalt zu finden, eine Probe zu glühen. Bei letzterem Versuche ist zu beachten, dass, sofern kohlensaure alkalische Erden oder kohlensaures Eisenoxydul zugegen sein sollten, das Wasser nicht aus dem Gewichtsverluste, sondern durch directe Wägung zu bestimmen ist (§. 36).

Man digerirt ferner etwa 10 Grm. des feingepulverten Minerals in einer Kochflasche oder einem Kolben mit rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft in einer Schale im Wasserbade zur Trockne**), befeuchtet mit Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus. Nach dem Trocknen glüht und wägt man denselben; er besteht aus Quarzsand oder Gangart und aus ausgeschiedener Kieselsäure. Durch Behandeln mit kochender kohlensaurer Natronlösung lässt sich letztere abscheiden und bestimmen (§. 235. b.). — Gilt es die Beschaffenheit der Gangart genauer kennen zu lernen, so behandelt man sie nach den zur Zerlegung der Silicate angegebenen Methoden (S. 372. b.).

Mit dem auf 500 CC. gebrachten Filtrate verfährt man also:

1. Zur Bestimmung der Schwefelsäure verdampft man 100 CC., um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, verdünnt dann mit etwa 200 CC. Wasser, versetzt mit Chlorbaryum und lässt mindestens 24 Stunden stehen. Dann erst filtrirt man den in der Regel entstandenen geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab.

*) Ausser diesen in der Regel sich findenden Bestandtheilen trifft man bei sehr genauer Untersuchung oft auch noch auf Spuren von anderen, so fand A. Müller (Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 127.) in dem auf der Carlshütte unweit Alfeld verschmolzenen Bohnerz noch Kali, Arsensäure und Vanadinsäure in eben noch wägbaren, Chrom, Kupfer und Molybdän in unwägbaren Spuren. Ueber einen sehr vanadinreichen Eisenstein vergleiche H. Deville (Compt .rend. 49. 210; — Journ. f. prakt. Chem. 84. 255).

**) Ist eine wägbare Menge Arsensäure zugegen, so muss das Abdampfen der salzsauren Lösung unterbleiben.

2. In 100 CC. bestimmt man die **Phosphorsäure** mittelst molybdänsauren Ammons (§. 134. I. b. β.). Man beachte, dass, wenn Arsensäure zugegen ist, auch diese durch Molybdänsäure abgeschieden werden kann. Jene würde daher eventuell zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° C. zu entfernen sein.

3. In je 50 CC. bestimmt man das Eisen zwei Mal maassanalytisch mit Zinnchlorürlösung (S. 242). Enthielte die Lösung Eisenchlorür, so müssten die abgemessenen Portionen erst mit etwas chlorsaurem Kali erhitzt und dann bis zur Verjagung des Chlors gekocht werden.

4. 100 CC. fällt man nach §. 161. 2. (112) mit essigsaurem Ammon, nachdem man sie, sofern die Lösung Eisenchlorür enthält, mit etwas Salpetersäure gekocht hat. Der Niederschlag, welcher nach volkommenem Auswaschen zu trocknen, zu glühen und zu wägen ist, enthält alles Eisenoxyd, alle Thonerde, alle Phosphorsäure und gewöhnlich noch einen Antheil Kieselsäure. Man schmelzt ihn nach dem Wägen mit saurem schwefelsaurem Kali bei allmählich gesteigerter kräftiger Hitze, bis er sich gelöst hat. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt hier noch vorhandene Kieselsäure ungelöst. — Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz, wenn man die Kieselsäure, die Phosphorsäure und das Eisenoxyd von dem Gesammtniederschlage abzieht. Will man die Thonerde direct bestimmen, so ist die auf S. 466 (72) angegebene Methode die genaueste, nur ist dabei zu beachten, dass bei der Abscheidung des Eisens als Schwefeleisen die Phosphorsäure mit in die Lösung übergeht und, wenn die Menge der Thonerde genügend gross ist, gänzlich mit der Thonerde niederfällt, daher von dem Gewicht des Thonerdeniederschlages abzuziehen ist. Waltet dagegen die Phosphorsäure der Thonerde gegenüber vor, so ist der Thonerdeniederschlag phosphorsaure Thonerde (Al_2O_3,PO_5) und die Thonerde daraus zu berechnen.

In dem Filtrate, welches von dem durch essigsaures Alkali entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, bestimmt man Mangan und alkalische Erden wie es in §. 161. 2. (112) angegeben ist. — Sollte man bei der qualitativen Analyse wägbare Spuren von Kupfer oder Arsen gefunden haben, so sind diese zuerst mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Man oxydirt in dem Falle das entstandene Eisenoxydul wieder mittelst Salpetersäure und schlägt dann den angegebenen Weg ein.

5. Eisenoxydul und Kohlensäure sind, wenn anwesend, so zu bestimmen, wie es beim Spatheisenstein angegeben werden wird.

III. Raseneisenstein.

Die Raseneisensteine stellen Gemenge von Eisenoxydhydrat mit den basischen Eisenoxydsalzen von Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure dar und enthalten ausserdem meist Gangart, Thonerde, Manganoxyde, Kalk und Bittererde.

Nachdem dieselben gepulvert und getrocknet sind, glüht man zunächst eine Probe in einem offenen Platintiegel, anfangs sehr gelinde, um die organischen Säuren zu verbrennen, allmählich stark und andauernd im schief gelegten Tiegel. Der Glühverlust entspricht dem Wasser und den organischen Substanzen.

Mit einer zweiten Portion, die man entweder gar nicht oder nur — zur Zerstörung der organischen Substanzen — ganz gelinde geglüht hat, verfährt man nach der in II. angegebenen Methode.

Sollen die organischen Säuren erkannt und bestimmt werden, so kocht man eine grössere Probe des fein gepulverten Erzes mit reiner Kalilauge, bis es sich in eine flockige Masse verwandelt hat. Man filtrirt alsdann ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 209. 11.

IV. Magneteisenstein.

Die Magneteisensteine enthalten das Eisen als Oxyduloxyd. Man analysirt sie wie die Rotheisensteine und bestimmt darauf in einer besonders abgewogenen, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Portion das Eisenoxydul maassanalytisch mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali (S. 235) oder das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (S. 242).

V. Spatheisenstein.

Die Spatheisensteine enthalten kohlensaures Eisenoxydul, meist neben kohlensaurem Manganoxydul und kohlensauren alkalischen Erden, oft gemengt mit Thon und Gangart.

Das gepulverte Mineral wird getrocknet.

a. Den Wassergehalt bestimmt man nach §. 36.

b. Den Gehalt an Kohlensäure ermittelt man am besten nach S. 367 e.

c. Eine dritte Portion, etwa 8 bis 10 Grm., löst man in Salzsäure, setzt etwas chlorsaures Kali zu, um alles Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln, kocht bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, filtrirt und verfährt mit Rückstand wie Lösung nach der bei Brauneisenstein angegebenen Methode.

d. In einer vierten, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Probe bestimmt man entweder das Eisenoxyd maassanalytisch mit Zinnchlorür (S. 242) oder das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali (S. 235).

B. Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt.

§. 240.

1. Maassanalytische Verfahrungsweisen.

Zur Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt sind viele maassanalytische Methoden in Vorschlag, in Aufnahme und zum Theil auch

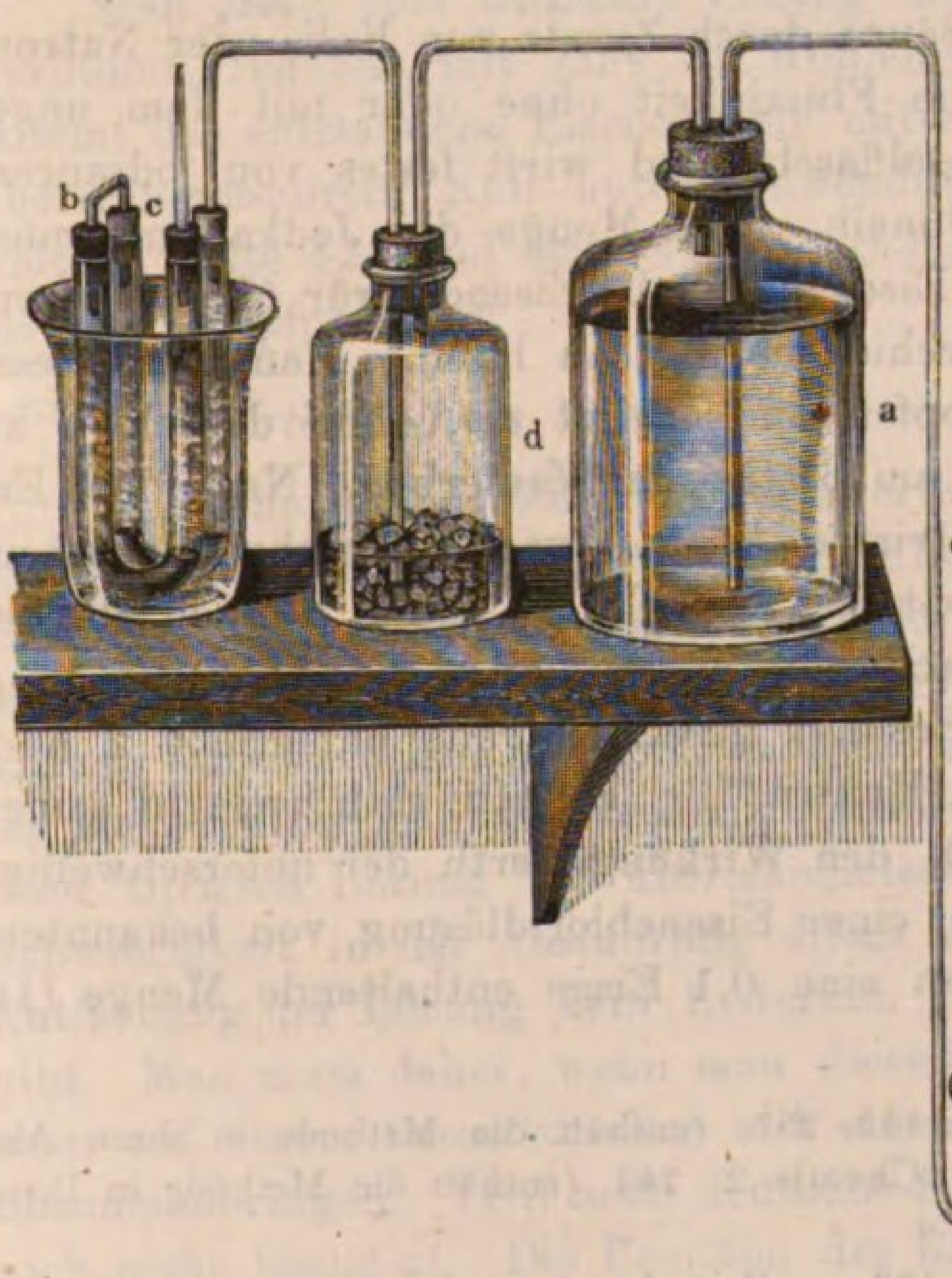
wieder in Verfall gekommen. Die so lange als bequemste und beste erachtete, welche auf der Anwendung des übermangansauren Kalis beruht, hat einen Stoss erlitten, seit Löwenthal und Lenssen*) nachgewiesen haben, dass man in salzsauren Lösungen nur dann richtige Resultate erhält, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauche der Chamäleonlösung gleiche Umstände in Betreff des Salzsäuregehaltes, der Verdünnung und der Temperatur obwalten (vergl. S. 425).

Von den im Folgenden angegebenen Methoden verdient die erste wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit besondere Beachtung.

Erste Methode.

Man löst die höchst fein gepulverte und je nach Umständen auf die eine oder andere Art getrocknete Probe des Eisenerzes durch Digestion mit Salzsäure bei gelinder Wärme, keineswegs bei Siedhitze. Bei Rotheisenstein ist rauchende Salzsäure unbedingt nothwendig, auch bei Brauneisenstein anzurathen. Nachdem die Zersetzung und Lösung beendigt ist, verdünnt man etwas, fügt — sofern das Erz Eisenoxydul enthält — etwas chlorsaures Kali zu, kocht bis zur Austreibung allen freien Chlors und bestimmt das Eisenoxyd mittelst Zinnchlorür nach S. 242. Es ist nicht erforderlich, dass man die Flüssigkeit erst von der ungelösten Gangart abfiltrirt. Hebt man die Zinnchlorürlösung in einer Flasche auf, wie sie in Fig. 173 dargestellt ist, so hält sie sich nach meiner Erfahrung beliebig lange ganz unverändert; doch rathe ich, bei jeder neuen Versuchsreihe ihren Wirkungswerth mit Hülfe einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte der Sicherheit halber nochmals festzustellen. Die die Zinnchlorürlösung enthaltende Flasche *a* ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Die Lösung wird mittelst des Hebers *e* abgelassen. Die Luft, welche an

Fig. 173.



*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 329.

ihre Stelle tritt, durchstreicht erst die U-förmigen Röhren *b* und *c*, dann die Flasche *d*, welche alle Bimsstein enthalten, der mit einer stark alkalischen Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist. Diese Lösung wird in den Röhren und der Flasche durch Zusammengiessen von concentrirter Kalilauge und Pyrogallussäurelösung und zwar einige Zeit vor dem Zusammenstellen des Apparats bereitet; da das pyrogallussaure Kali den Sauerstoff der Luft sehr rasch absorbirt, so enthalten die Gefässe schon nach kurzer Zeit reines Stickgas.

Ist Alles vorbereitet, so steckt man eine Glasröhre in den Kautschukschlauch *f*, saugt, bis sich der Heber gefüllt hat, und schliesst alsdann den Quetschhahn. — Will man eine Pipette oder Quetschhahnbürette füllen, so steckt man, nachdem man den Quetschhahn der letzteren über das Ablaufröhrchen geschoben hat, die Spitze in den Schlauch, öffnet den Quetschhahn bei *f* und lässt die Flüssigkeit von unten nach oben einströmen. Man schliesst alsdann erst den Quetschhahn an *f*, dann den an der Bürette und nimmt letztere weg.

Zweite Methode.

Man bereitet wie bei der ersten Methode eine alles Eisen als Chlorid und weder Salpetersäure noch freies Chlor enthaltende Lösung des Eisenerzes, stumpft die freie Säure durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge möglichst ab, bringt die Flüssigkeit ohne oder mit dem ungelösten Rückstand in eine Stöpselflasche und wirft festes von jodsaurem Kali völlig freies Jodkalium hinein. Die Menge des Jodkaliums muss nicht allein genügen, um alles Eisenchlorid in Eisenchlorür überzuführen, sondern auch, um alles ausgeschiedene Jod zu lösen. Man verschliesst die Flasche fest mit ihrem Stopfen und erhitzt sie, ohne denselben zu öffnen, eine halbe Stunde lang am besten im Wasserbad. Nach dem Erkalten fügt man von einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron hinzu, bis die Flüssigkeit fast entfärbt ist, dann dünnen Stärkekleister, endlich weiteres unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung des Jodamylums. 1 Aeq. in Freiheit gesetzten Jods entspricht 2 Aeq. Eisen (Fr. Mohr*), — C. D. Braun**). Braun räth (wie in seiner ersten Abhandlung auch Mohr), den Wirkungswerth der unterschwefligsauren Natronlösung mit Hülfe einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt festzustellen, indem man eine 0,1 Eisen enthaltende Menge (10

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 257 (enthält die Methode in ihren Anfängen); Zeitschrift für analytische Chemie 2. 243 (enthält die Methode in ihrer jetzigen Form).

**) Journ. f. prakt. Chem. 81. 423. u. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 35 (enthält bereits vollständig das obige Verfahren, angewendet zum Behufe der Salpetersäurebestimmung).

oder 20 CC.) gerade so behandelt, wie es oben angegeben wurde. Man erfährt alsdann unmittelbar die Beziehung zwischen unterschwefligsaurer Natronlösung und zu Chlorid gelöstem Eisen. In seiner neuesten Abhandlung empfiehlt Fr. Mohr den Wirkungswerth der Lösung des unterschwefligsauren Natrons mittelst sauren chromsauren Kalis festzustellen. Man löse 4,919 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali zu ein Liter und verwende zur Titrestellung 20 CC. dieser Lösung. Man bringt sie in eine Stöpselflasche, setzt Salzsäure und Jodkalium zu, digerirt ½ Stunde in gelinder Wärme und lässt dann unterschwefligsaure Natronlösung einwirken, bis die Jodamylum-Reaction verschwunden ist. Die Concentration der Lösung des unterschwefligsauren Natrons ist richtig, wenn man zu 20 CC. der Lösung des chromsauren Kalis auch etwa 20 CC. von jener gebraucht. Die bei dem Versuch verbrauchte Menge der Lösung des unterschwefligsauren Natrons entspricht 0,112 Grm. Eisen (welches in Form von Chlorid vorhanden ist).

Die Beleganalysen, welche Mohr anführt, sind befriedigend, ebenso die Zahlen, welche Braun erhielt. Die von mir erhaltenen Resultate waren ebenfalls ganz befriedigend, wenn ich unter einigermaassen gleichen Verhältnissen arbeitete, etwas abweichend, wenn ich die Verdünnung und den Gehalt an Salzsäure wesentlich abänderte*).

Dritte Methode.

Man stellt eine salzsaure Lösung dar wie bei der ersten Methode, verdünnt, reducirt mit Zink im Kohlensäurestrom (Seite 241) und bestimmt das entstandene Eisenchlorür mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali unter Anwendung des besonderen Verfahrens, welches Seite 425 und Seite 426 für Salzsäure enthaltende Eisenoxydullösungen empfohlen ist.

Vierte Methode.

Man schmelzt das sehr fein gepulverte Eisenerz mit saurem schwefelsaurem Kali bei einer anfangs gelinden, allmählich starken Hitze andauernd, aber nicht so lange, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure vollständig entweicht, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, reducirt die Lösung durch Kochen mit Zink in dem Seite 230 abgebildeten Apparate, bis sie oxydfrei ist, und bestimmt schliesslich das Eisenoxydul mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach S. 229. — Die Schwierigkeit in der Ausführung dieses Verfahrens liegt darin, dass die Entfärbung der Lösung kein Kriterium für die beendigte Reduction abgibt. Man muss daher, wenn man dieselbe beendigt glaubt, ein Tröpfchen auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammenbringen. Tritt noch deutliche Röthung ein, so ist die Reduction noch nicht beendigt. Die Reaction des Rhodankaliums auf Eisenoxyd ist

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 35.

so empfindlich, dass man ganz schwache Röthungen nicht zu berücksichtigen braucht.

2. Gewichtsanalytische Verfahrungsweisen.

Von diesen führe ich die Fuchs'sche*) an, da durch zwei vor einigen Jahren erschienene Abhandlungen von J. Löwe**) und R. König***) die ungünstigen Angaben widerlegt worden sind, welche andere Chemiker in Betreff dieser Methode gemacht haben.

a. Gewöhnliches Verfahren (nach Löwe's a. a. O. gegebener Beschreibung).

Man erhitze in einem langhalsigen, etwa 500 CC. fassenden, schief gelegten Glaskolben von besseren Eisenerzen 1 bis 1,5 Gramme, von schlechteren 2 bis 3 Grm. im Zustande feinsten Pulvers mit starker Salzsäure, füge, sobald alles Eisenoxyd gelöst ist, etwas chlorsaures Kali in kleinen Portionen und am besten in Form geschmolzener Stückchen zu, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, und setze das Erhitzen fort, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken. Man verdünnt mit Wasser, bis der Kolben halb gefüllt ist, schliesst den Hals mit einem fehlerfreien Kork, in welchen eine 10 Zoll lange, an beiden Seiten offene, nicht zu enge Glasröhre luftdicht eingepasst ist, gibt dem Kolben eine schiefe Lage und erhitzt mindestens $^1/_4$ Stunde lang zu mässigem Kochen, um Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Chlorgas oder von Luft, die in dem nachgefüllten Wasser wie in dem Raume des halbgefüllten Kolbens war, vollständig ausgetrieben ist.

Während die Lösung unausgesetzt im Kochen bleibt, öffnet man den Kork und senkt einen Streifen blanken, reinen Kupferblechs, welcher an einem dünnen Platindraht befestigt ist, in die Lösung langsam ein. Mit dem zum Verschlusse dienenden Kork hängt man ihn erst im Halse des Kolbens auf, damit er sich vorwärmt, weil sonst leicht die Flüssigkeit emporspritzt. Dann erst öffnet man den Kork wieder und lässt den Kupferstreifen bis auf den Boden des Kolbens horizontal nieder, so dass er von der Flüssigkeit vollständig bedeckt wird, dreht den Kork fest ein, stellt den Kolben wieder schief und trägt Sorge, dass die das Kupferblech überlagernde Eisenlösung nie bei dieser Manipulation aus dem Sieden kommt. Das Kochen muss langsam und nicht zu heftig sein, man setzt es fort, bis die Eisenlösung vollständig reducirt und somit entweder ganz farblos oder wenigstens so unbedeutend grünlich gefärbt ist, dass eine Bestimmung ihres Farbetones unsicher wird. Nach zwei Stunden ist der Zweck in der Regel vollständig erreicht, aber auch ein drei bis vier Stun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

**) Ebendas. 72. 28.

***) Ebendas. 72. 36.

den lang fortgesetztes Kochen ist ohne allen nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates. Während des Kochens muss das Kupfer immer vollständig von der Lösung bedeckt sein. Da ein Nachgiessen von Wasser ganz unstatthaft ist, so hat man gleich anfangs dafür zu sorgen, dass die Wassermenge genügt.

Der anzuwendende Kupferstreifen wiege etwa 6 Grm. Man stellt ihn aus galvanisch ausgefälltem Kupferblech und von der Breite und Länge dar, dass er bequem in den Hals des Kolbens geschoben werden und im Bauche desselben horizontal liegen kann. Man scheuert ihn mit Sandpapier blank, wiegt ihn dann und verbindet ihn mit dem Platindraht.

Sobald die Reduction des Eisenchlorids beendigt ist, öffnet man den Kork, hebt aus der noch immer kochenden Lösung den Kupferstreifen mittelst des Platindrahtes schnell heraus, senkt ihn in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, spült ihn mit der Spritzflasche ab, trocknet ihn vollständig zwischen Fliesspapier, trennt ihn von dem Platindraht, wägt und bringt nach dem Schema: $Fe_2Cl_3 + 2\,Cu = 2\,FeCl + Cu_2Cl$ für 1 Aeq. gelöstes Kupfer 1 Aeq. Eisen in Rechnung. Der anfängliche Glanz des Kupferstreifens verschwindet während der Operation. Letzterer erscheint nachher matt, aber nicht schwärzlich, wie dies der Fall zu sein pflegt, wenn man sich gewöhnlichen Kupferbleches bedient.

In chemisch reinem Eisenoxyd fand J. Löwe in vier Versuchen 99,7, 99,6, 99,6, 99,6 Proc. Eisenoxyd.

König (a. a. O.) verfährt im Ganzen gleich. Er empfiehlt, den herausgenommenen Kupferstreifen dadurch zu trocknen, dass man ihn erst längere Zeit in heissem Wasser liegen lässt, damit alle in die Poren eingedrungene Salzlösung ausgewaschen werde, dass man sodann durch Eintauchen in absoluten Alkohol das Wassers, und endlich durch Aether den Alkohol entfernt. Ein während des Kochens zu befürchtendes Abstossen kleiner Theile des Bleches vermeidet König in der Weise, dass er dasselbe mit Platindraht umwickelt. Letzterer wirkt federnd, verhindert so das Anstossen des Kupfers an die Glaswände und beschleunigt ausserdem die Reduction.

König erhielt bei verschiedenen Versuchen zwischen 99,5 und 100,5 Proc. schwankende Resultate.

b. Modificirtes Verfahren.

Enthalten Eisenerze Titansäure in irgend erheblicher Menge, so lässt sich nach Fuchs das in a. angegebene Verfahren nur in modificirter Weise anwenden. Da dieser Fall verhältnissmässig selten vorkommt, so verweise ich auf die Originalabhandlung*).

Enthält das Eisenerz Arsensäure, so ist die Methode ebenfalls nicht anwendbar, weil sich alsdann das Kupfer mit schwärzlichen Schuppen

*) Journ. f. prakt. Chem. 18. 495; — ferner König, Journ. f. prakt. Chem. 72. 38.

von Arsenikkupfer überzieht. Man kann in dem Fall die Arsensäure durch Schmelzen des Erzpulvers mit kohlensaurem Natron und Auslaugen entfernen, den Rückstand in Salzsäure lösen und mit dieser Lösung nach a. verfahren.

13. Chromeisenstein.

§. 241.

Der Chromeisenstein ist im Wesentlichen Chromoxyd-Eisenoxydul; nicht selten ist ein Theil des Chromoxyds durch Eisenoxyd und Thonerde, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia vertreten. Ausserdem begegnet man den Chromeisenerzen beigemengten Silicaten, geringen Mengen von Kalk, von Manganoxyden, von Titansäure etc.

Die folgende Methode der Analyse gestattet sowohl eine blosse Ermittelung des Chromgehaltes, als auch genaue Bestimmung aller Bestandtheile.

Man zerreibt das Chromeisenerz zunächst zum unfühlbaren Pulver. Diese Operation muss mit Geduld und Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, denn sie ist die erste Bedingung des Gelingens. Man verwendet je nach Umständen das Pulver lufttrocken oder bei 100° C. getrocknet.

Man schmelze etwa 0,5 Grm. des Erzpulvers in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsaurem Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Hitze etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint, und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen, als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fliessen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten steigert man die Hitze so, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zersetzt wird. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt unaufgeschlossenes Erz ungelöst, so ist dies nicht etwa zurückzuwägen, sondern neuerdings aufzuschliessen. In dem alkalischen, alles Chrom als chromsaures Alkali enthaltenden Filtrat finden sich zuweilen geringe Mengen von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten von Titansäure. Zur Abscheidung derselben verdampft man die Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Ammon im Wasserbade bis fast zur Trockne und bis alles freigewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Nach Zusatz von Wasser bleiben Kieselsäure, Titansäure, Thonerde und Manganoxyd ungelöst. Man filtrirt sie ab, ver-

setzt das Filtrat, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, mit überschüssiger schwefliger Säure, erhitzt vorsichtig zum Kochen, setzt Ammon in geringem Ueberschusse zu, kocht einige Minuten und wäscht das abgeschiedene Chromoxydhydrat durch wiederholtes Auskochen und Decantiren unter Abgiessen der Flüssigkeit durch ein Filter aus, bis sich im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Nachdem der Niederschlag getrocknet und geglüht ist, enthält er in Folge eines kleinen Rückhaltes an Alkalien geringe Mengen chromsaures Alkali. Man wägt ihn deshalb noch nicht, sondern kocht ihn mit etwas Wasser, fügt einige Tropfen schweflige Säure, dann Ammon zu, filtrirt wiederum, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt das nun vollkommen reine Chromoxyd (T. S. Hunt*), — F. A. Genth**).

Die Bestandtheile der salzsauren Lösung, sowie die durch Abdampfen mit salpetersaurem Ammon abgeschiedenen Körper trennt man nach den im allgemeinen Theil angegebenen Methoden.

14. Kupferkies.

§. 242.

Der Kupferkies enthält Kupfer, Eisen, Schwefel, ausserdem Gangart. Ob noch weitere Metalle vorhanden sind, muss eine qualitative Analyse lehren.

Das höchst fein gepulverte Mineral trocknet man bei 100° C.

a. Man übergiesst und erwärmt eine Probe, etwa 1 Grm., in einem schief liegenden langhalsigen Kolben mit rauchender Salpetersäure, setzt nach einiger Zeit starke Salzsäure zu, digerirt bis zu völliger Zersetzung und verdampft bei gelinder Hitze bis fast zur Trockne. Hat die zugesetzte Salzsäure nicht hingereicht, alle Salpetersäure zu zersetzen und zu entfernen, so fügt man eine neue Menge Salzsäure zu und verdampft nochmals wie angegeben. Nachdem man Wasser zugesetzt, filtrirt man und sammelt den Rückstand, der zuweilen noch etwas ungelöst gebliebenen Schwefel enthält, auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filter. Nachdem man bei 100° C. getrocknet und gewogen hat, erhitzt man das Filter bei Luftzutritt, bis aller etwa vorhandene Schwefel entfernt und das Filter vollständig verbrannt ist, und bringt eine etwaige Differenz zwischen den Gewichten des getrockneten und des geglühten Rückstandes als Schwefel in Rechnung. Dass dies nur zulässig ist, wenn der Rückstand aus einer quarzigen Gangart oder überhaupt einer solchen besteht, welche bei 100° C. kein Wasser zurückhält, ist selbstverständlich. Wäre der Rückstand von anderer Beschaffenheit, so müsste ein etwaiger Gehalt

*) Sill. Amer. Journ. [2] V. 418.

**) Chem. News 1862. p. 32; — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 498.

desselben an ungelöstem Schwefel nach Seite 413 a. bestimmt werden. War dem Erze Bleiglanz beigemengt, so kann der Rückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Man digerirt ihn dann mit weinsaurem oder essigsaurem Ammon, um dieses auszuziehen, fällt aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff, bestimmt es als Schwefelblei (S. 260) und berechnet daraus den der Hauptmasse des Schwefels zuzurechnenden Schwefel und den im Rückstande gebliebenen Antheil Blei.

Die salzsaure Lösung bringt man auf 250 CC.

α. 100 CC. verdünnt man, versetzt mit Chlorbaryum und bestimmt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

β. 100 CC. verdünnt man, setzt erforderlichen Falles noch etwas Salzsäure zu und fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wäscht man ihn durch mit Filtration verbundene Decantation unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser aus. Besteht er nur aus Schwefelkupfer oder solchem und Schwefelarsen, so trocknet man ihn, glüht ihn unter Schwefelzusatz im Wasserstoffstrom und wägt ihn als Kupfersulfür (S. 279. 3.), — enthält er dagegen Schwefelantimon, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale ab, trocknet das Filter auf der Glasplatte und bringt es wieder in den Trichter. Den Niederschlag aber erhitzt man mit einer mässig concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium im Wasserbade, fügt nach halbstündiger Digestion ziemlich viel Wasser zu (sonst bleibt etwas Schwefelkupfer gelöst), filtrirt durch das erste Filter, trocknet und behandelt wie angegeben. — Enthält der Schwefelkupferniederschlag Blei oder Wismuth, so wägt man das antimonfreie Schwefelkupfer nicht sofort als Sulfür, sondern man röstet es, löst den Rückstand in Salpetersäure oder Königswasser, versetzt mit Ammon bis neutral, dann mit kohlensaurem Ammon, erwärmt, filtrirt, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, wiederholt die Fällung mit kohlensaurem Ammon, fällt aus dem angesäuerten Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und wägt es als Sulfür.

Die von dem ersten Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit dampft man unter Zusatz von Salpetersäure ein, fällt das Eisen nach Seite 469 (77) und bestimmt im Filtrate Mangan, Zink, Nickel etc.

b. Enthalten die Erze Antimon und Arsen in bestimmbarer Menge, so oxydirt man, da beim Eindampfen der Königwasserlösung mit Salzsäure Antheile dieser Metalle sich als Chlorverbindungen verflüchtigt haben können, eine neue Probe des fein gepulverten Erzes mit rauchender Salpetersäure, verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen, mit Schwefelsäure zur Trockne, löst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff (S. 310), filtrirt, behandelt den ausgewaschenen Niederschlag wie zuvor angegeben mit Schwefelkaliumlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrate Arsen und Antimon nach

S 523 (198) oder nach einer andern der im §. 165 angegebenen Methoden. Das Kupfer und die anderen Metalle kann man bei dieser Analyse zur Controle nochmals bestimmen. Man kann auch das Erz nur nach dieser letzteren Methode zersetzen und lösen und alle Metalle in einer Portion bestimmen, dann muss man aber zur Schwefelbestimmung eine neue Menge nehmen und kann diese dann nach einer der in §. 148. II. angegebenen Verfahrungsweisen ausführen.

Handelt es sich um eine blosse Kupferbestimmung in Kupferkiesen oder anderen Kupfererzen, so rathe ich, wenn die Resultate recht genau sein sollen, gleichfalls zu dem eben beschriebenen Verfahren.

Fr. Mohr*) empfiehlt zur Kupferbestimmung in Erzen folgende Methode.

1. Für oxydische Erze (Kupferoxyd, Kupferoxydul, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd). Man übergiesse von reichen Erzen 5, von armen 10 Grm. des fein zerriebenen Erzes in einer Porzellanschale von 100^{mm} Durchmesser mit etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure und erwärme, nachdem man die Schale mit einem grossen Uhrglase bedeckt hat, zum Sieden. Sobald die Masse beinahe trocken geworden und nicht mehr spritzt, nehme man das Uhrglas weg und verstärke die Flamme. Erst bei einer hohen Temperatur entweicht Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd; man verstärkt die Flamme so weit, bis das Rauchen aufhört, lässt erkalten, gibt destillirtes Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt in eine kleine Platinschale, süsst mit heissem Wasser aus, bringt das eingedampfte Waschwasser ebenfalls in die Platinschale und fällt schliesslich, nachdem man sich zuvor überzeugt hat, dass der in Wasser unlösliche Rückstand auch an Säuren kein Kupfer mehr abgibt, das Kupfer mit Zink nach S. 277. 2. — Die hellrothe Farbe des Kupfers zeigt, dass dasselbe rein ist. — Man erkennt, dass das Verfahren des Aufschliessens darauf abzielt, die durch Zink fällbaren Metalle (Blei, Antimon und Zinn) möglichst zu entfernen.

2. Geschwefelte Erze, gemischte Hüttenproducte, Rohstein. Das Pulvern muss mit besonderer Sorgfalt geschehen. Man verfährt wie bei 1, wendet 5 Grm. Erz an und erhitzt wie zuvor mit Schwefelsäure, Wasser und einer grösseren Menge Salpetersäure. Man lässt die Einwirkung unter gelinder Wärme in der bedeckten Porzellanschale vor sich gehen, wobei ein reichliches Spritzen und Abfliessen von dem Uhrglase stattfindet. Es scheidet sich eine grosse Menge Schwefel ab, der sich vereinigt und Erzpulver einschliesst. Man trocknet die Flüssigkeit bei stärkerer Wärme ein, entfernt das Uhrglas, steigert die Hitze bis zum Verbrennen des Schwefels und zum Verflüchtigen der freien Säure. Nach dem Erkalten gibt man eine neue Portion Salpetersäure und sehr wenig Schwefelsäure hinzu; auftretende rothe Dämpfe geben Zeugniss von noch vorhandenem unzersetzten Erz. Man verdampft wieder zur Trockne

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 143.

wie zuvor, lässt erkalten, befeuchtet nochmals mit Salpetersäure und brennt zum dritten Male ab. Die dreimalige Wiederholung der Operation ist bei reichen Kupfererzen unvermeidlich. Die Auslaugung des Rückstandes und die Kupferbestimmung wird wie bei 1. ausgeführt.

Von den zu dem gedachten Zwecke vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden ist für die Zwecke des Praktikers die auf der Anwendung einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium beruhende die entsprechendste. Künzel*) räth, dieselbe in folgender Weise auszuführen. Die Schwefelnatriumlösung bereitet man durch Uebersättigen einer von Kohlensäure freien Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Lösung zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Die Lösung wird so verdünnt, dass 1 CC. derselben etwa 0,01 Grm. Kupfer fällt. Um dieselbe für Kupfer zu titriren, löse man 10 Grm. reines Kupfer in Salpetersäure, verdünne die Lösung auf ein Liter, nehme davon 20 CC., entsprechend 0,20 Grm. Kupfer, übersättige mit Ammoniak, verdünne mit Wasser, erhitze zum Kochen und setze unter stetem Umrühren so lange von der Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit feuchtes, frisch gefälltes Schwefelzink nicht mehr braun färbt. Hätte man bei dem Versuche viel weniger als 20 CC. Schwefelnatriumlösung gebraucht, so wäre dieselbe entsprechend zu verdünnen und der Versuch zu wiederholen. Das erforderliche Schwefelzink bereitet man auf die Weise, dass man gewöhnliches Zink in Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit wenig Schwefelnatriumlösung zum Kochen erhitzt, wodurch das im dem käuflichen Zink enthaltene Blei vollständig ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung versetzt man darauf mit so viel Schwefelnatriumlösung, dass noch etwas Zink gelöst bleibt. Diesen Brei von Schwefelzink mit überschüssiger Zinklösung vertheilt man bei der Anwendung dann möglichst gleichmässig auf mehrfach übereinander gelegtem Filtrirpapier.

Um nun mittelst der in Betreff ihres Wirkungswerthes bekannten Schwefelnatriumlösung in einem Erze das Kupfer zu bestimmen, löst man das fein gepulverte unter Zusatz von Salpetersäure in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, erhitzt zur Abscheidung der Kieselsäure auf 120 bis 150° C., nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, fällt das Eisen mit essigsaurem Natron, erhitzt die eisenfreie, stark mit Ammoniak versetzte Lösung zum Kochen, setzt Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Schwefelzink keine Veränderung mehr hervorbringt und berechnet aus der verbrauchten Menge der titrirten Lösung den Gehalt an Kupfer. Nach Künzel's Erfahrungen betragen die Fehler dieser Methode bei guter Arbeit höchstens $^1/_4$ Proc.

Man erkennt, dass die hier angewandte Endreaction darauf beruht, dass bei der Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf hydratisches Schwefelzink Schwefelkupfer gefällt wird, während Zink sich auflöst.

*) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486; — Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 373.

15. Kupfer-Nickelstein.

§. 243.

Bei der Darstellung des Kupfernickels oder Nickels aus nickelhaltigen Kupferkiesen erhält man als Zwischenproducte Kupfer-Nickel-Steine, die im Wesentlichen aus Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelnickel bestehen, aber meist auch Arsen, Antimon, Kobalt und zuweilen Blei enthalten. Diese wie die weiteren Zwischenproducte sind in neuerer Zeit oft Gegenstand quantitativer Analyse.

Man führt dieselbe unter Anwendung einer fein gepulverten richtigen Durchschnittsprobe genau nach dem Gange aus, den ich in §. 242. für Kupferkiese angegeben habe.

Nachdem man aus der salzsauren Lösung (a. β.) das Kupfer und die übrigen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle abgeschieden, das Filtrat durch Salpetersäure in Siedhitze wieder oxydirt und das Eisen nach Seite 469 (77) gefällt hat, versetzt man das von dem Niederschlage des basischen Eisensalzes getrennte Filtrat zunächst mit Ammon im Ueberschuss. Scheidet sich dabei noch eine geringe Menge Eisenoxyd ab, so filtrirt man, löst das nur zwei Mal ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammon. Die ammoniakalische eisenfreie Lösung versetzt man jetzt mit Schwefelammonium, so dass dieses vorwaltet, fügt dann ohne Weiteres Essigsäure zu bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, lässt absitzen, filtrirt das Schwefelnickel ab, wäscht es mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, trocknet und röstet es. Den so erhaltenen Rückstand löst man in Königswasser, verdampft die freie Säure fast vollständig, fällt sodann die verdünnte Lösung in Siedhitze mit reiner Kalilauge, wäscht den Niederschlag durch Auskochen und Decantiren durch ein Filter aufs Vollständigste aus, glüht, äschert das Filter ein, reducirt im Wasserstoffstrom (S. 215 u. 216) und wägt. Man löst alsdann in Salpetersäure, filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure ab, wägt sie und zieht sie von dem Nickel ab. Ist etwas Kobalt zugegen, so wird dessen Menge nach Seite 477 (97) bestimmt und vom Nickel abgezogen. — Handelt es sich dagegen, wie dies bei der Analyse von Kobalterzen der Fall, um die Scheidung kleiner Nickelmengen von viel Kobalt, so ziehe ich es vor, das Nickel nach Seite 478 (100) aus der das Kobalt als Kobaltidcyankalium, das Nickel als Cyannickel-Cyankalium enthaltenden Lösung durch Quecksilberoxyd abzuscheiden. Wiederholt man mit dem abgeschiedenen die genannte Trennungsmethode noch einmal, so kann man sicher sein, das Nickel ganz rein zu erhalten, was bei einmaliger Scheidung nicht immer der Fall ist.

Sollen in Kupfer und Nickel enthaltenden Präparaten die Metalle maassanalytisch bestimmt werden, so kann man — wenn annähernde Resultate genügen — das von Künzel*) empfohlene Verfahren wählen. Die Art, wie mit Hülfe desselben das Kupfer bestimmt wird, ist bereits Seite 798 angegeben worden. Aus dem Titre der Schwefelnatriumlösung für Kupfer ergibt sich selbstverständlich auch der für Nickel. Der Controle halber ist es aber gut, die Schwefelnatriumlösung auch direct auf Nickel zu stellen. Man löst zu dem Ende eine bekannte Menge Nickel in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, verdünnt und setzt so lange Schwefelnatriumlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Nitroprussidnatriumlösung röthet oder eine ammoniakalische Silberlösung schwach braun färbt. Um diese Reactionen zu bewerkstelligen, taucht man einen Streifen Filtrirpapier in die Flüssigkeit; das Schwefelnickel bleibt an dem Rande hängen, während die Flüssigkeit aufgesaugt wird und nun durch Betupfen mit Silber- oder Nitroprussidnatriumlösung geprüft werden kann. Bei der Untersuchung von Nickelkupfersteinen etc. verfährt man zum Behufe der Lösung, der Abscheidung der Kieselsäure und des Eisens, sowie zur Titrirung des Kupfers nach der auf Seite 798 beschriebenen Methode und fügt endlich, nachdem für Kupfer die Endreaction eingetreten und die dafür verbrauchte Schwefelnatriumlösung abgelesen ist, weitere Schwefelnatriumlösung zu, bis auch die Endreaction für Nickel eingetreten ist. Die weiter verbrauchte Lösung ist dem vorhandenen Nickel proportional. Künzel gibt die Fehlergrenze für Nickel auf höchstens $^3/_4$ Proc. an.

16. Schwefelkies.

§. 244.

Der Schwefelkies enthält ausser Schwefel und Eisen oft etwas Arsen, Zink, Kupfer, Kobalt, Mangan und andere Metalle, sowie in Königswasser unlöslichen Rückstand. In manchen Schwefelkiesen findet sich Gold und Thallium in geringen Spuren.

A. Vollständige Analyse.

Das sehr fein zerriebene Mineral trocknet man bei 100° C.

a. Bestimmung des Schwefels und Arsens, Prüfung auf Antimon und Gold.

Man mengt aufs Innigste etwa 1 Grm. des Kiespulvers mit 4 Thln. reinen kohlensauren Kalis und 4 Thln. reinen salpetersauren Kalis, erhitzt in einem Porzellantiegel vorsichtig zum Schmelzen, bringt den Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, setzt Wasser zu, erhitzt andauernd, zuletzt zum

*) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 373.

Kochen, filtrirt die Lösung in einen 500 CC. enthaltenden Messkolben, wäscht den Rückstand vollständig mit siedendem Wasser aus, lässt erkalten, füllt bis zur Marke und mischt durch Schütteln. In 200 CC. der alkalischen Lösung bestimmt man alsdann die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1. und berechnet daraus den Gehalt an Schwefel. — Die übrigen 300 CC. verdampft man mit reiner Schwefelsäure im Wasserbade, bis alle Salpetersäure verjagt ist, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und leitet in die auf 70° C. erhitzte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff ein. Entsteht ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filterchen, trocknet, erschöpft mit reinem Schwefelkohlenstoff und wägt das Arsensulfür. Das gewogene kann schliesslich auf einen Gehalt an Antimon geprüft werden.

Den der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden, beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gebliebenen Rückstand trocknet man, glüht ihn im Wasserstoffstrom und behandelt das metallische Eisen mit verdünnter reiner Salpetersäure. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Königswasser und prüft die Lösung auf Gold. Bei zweifelhaftem Resultat ist der Versuch mit einer grösseren Menge Schwefelkies zu wiederholen. Das Schmelzen kann dann in einem hessischen Tiegel vorgenommen werden.

b. *Bestimmung des Eisens, Kupfers, Zinks etc., sowie des in Säuren unlöslichen Rückstandes.*

Man digerirt 2 bis 3 Grm. des höchst feinen Kiespulvers mit Königswasser bis zu vollständigster Zersetzung, dampft — um die Salpetersäure zu entfernen — wiederholt mit Salzsäure ab, versetzt mit Wasser, filtrirt, wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Die salzsaure Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff bei 70° C. Ist kein anderes Metall als Kupfer (und etwa Arsen) vorhanden, so bestimmt man jenes als Sulfür (§. 119. 3. a). Die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit oxydirt man durch Erhitzen mit Salpetersäure und scheidet das Eisen nach Seite 469 (77) durch Kochen der mit kohlensaurem Ammon fast neutralisirten Lösung ab. Das Filtrat versetzt man zunächst mit Ammon. Entsteht dadurch noch ein geringer Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so filtrirt man denselben ab, löst ihn wieder in Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon und schlägt endlich aus dem eisenfreien Filtrate Zink, Mangan, Kobalt etc. durch Schwefelammonium nieder, Seite 460 (59). Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und bestimmt in einem etwa gebliebenen Rückstande Kalk und Magnesia, wenn solche vorhanden.

Den das Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag, beziehungsweise die vereinigten Niederschläge, löst man in Salzsäure, bringt die Lösung auf 500 CC. und bestimmt in je 50 CC. das Eisen durch Fällung mit Ammon als Oxyd (S. 237. 1.) oder maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs (S. 242).

c. *Prüfung auf Thallium.*

Ein Thallium-Gehalt der Kiese lässt sich oft schon in der Art entdecken, dass man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Die charakteristische, intensiv grüne, mit Ba δ coincidirende Thalliumlinie blitzt alsdann vorübergehend auf. — Erhitzt man fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Lässt man diesen am Oehr des Platindrahtes fast wegbrennen und prüft alsdann den Rückstand spectralanalytisch, so erscheint die grüne Linie sehr deutlich.

Auch auf nassem Wege lässt sich nach Crookes und Böttger das Thallium mit grosser Empfindlichkeit nachweisen. Man löst das Kiespulver unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure in Salzsäure, kocht mit schwefligsaurem Natron, bis das Eisenoxyd reducirt ist, und fügt einen oder zwei Tropfen Jodkaliumlösung zu. Bei Anwesenheit von Thallium entsteht ein hellgelber Niederschlag von Jodthallium. Ich rathe solchen der Sicherheit halber spectralanalytisch zu prüfen.

B. Alleinige Prüfung auf Schwefel.

Wie eine genaue Bestimmung des Schwefels in den Kiesen vorzunehmen ist, ergibt sich aus A. und ausserdem aus §. 148. II. — Zuweilen genügt aber auch eine annähernde Bestimmung des Schwefels. Eine solche kann nach dem folgenden von Pelouze*) angegebenen Verfahren rasch ausgeführt werden.

Man mengt 1 Grm. höchst fein zerriebenen Kieses mit 5 Grm. (genau gewogen) vollkommen reinem und wasserfreiem kohlensaurem Natron**), fügt 7 Grm. (annähernd gewogen) chlorsaures Kali und 5 Grm.***) (annähernd gewogen) geschmolzenes oder wenigstens ganz entwässertes Kochsalz zu, mischt genau und erhitzt das Gemenge während 8 bis 10 Minuten nach und nach bis zur dunkeln Rothgluth in einem schmiedeeisernen Löffel. Nach dem Erkalten behandelt man 5 bis 6 Mal mit heissem Wasser. Die Lösung bringt man mittelst einer Pipette auf ein Filter. Zuletzt kocht man den Rückstand mit Wasser aus und wäscht ihn auf dem Filter vollends mit siedendem Wasser aus. Filtrate und Waschwasser werden nun auf ihre Alkalinität nach §. 219 oder nach §. 220 geprüft.

Die Berechnung des Schwefelgehaltes im Kiese ergibt sich nun aus folgender Betrachtung: Zur Neutralisation der ganzen ursprünglich zuge-

*) Compt. rend. 53. 685; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 249.

**) Sollte solches nicht zur Hand sein, so lässt sich der Versuch auch mit einem nicht ganz reinen kohlensauren Natron ausführen; nur muss man alsdann durch eine besondere Probe ermitteln, wieviel Normalsäure 5 Grm. entsprechen.

***) Die Kochsalzmenge kann man nach der Beschaffenheit der Kiese ändern und sie steigern, bis die Oxydation ohne Feuererscheinung erfolgt.

setzten Menge von kohlensaurem Natron würde eine bestimmte Menge einer titrirten Säure erforderlich gewesen sein, zum Neutralisiren der aus der Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugten Flüssigkeit gebraucht man natürlich weniger, und zwar in demselben Maasse weniger, als die Menge des zu Schwefelsäure verbrannten Schwefels grösser ist. Es ist daher die Differenz zwischen der Säuremenge, welche dem angewandten kohlensauren Natron entspricht und der zur Neutralisation der Schmelzlauge gebrauchten der Ausdruck für den Schwefel in dem angewandten Kiese, wenn man für 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Schwefel setzt. Von der nach §. 219 bereiteten Probesäure entsprechen 1000 CC. 30,19 Grm. Schwefel, — von nach §. 215. aa. bereiteter Normalsäure entsprechen 1000 CC. 16 Grm. Schwefel.

Der Sicherheit wegen prüft man zuletzt eine Probe des in Wasser unlöslichen Rückstandes der Schmelze durch Behandeln mit Salzsäure, ob er schwefelfrei ist.

Das Verfahren erfordert 30 bis 40 Minuten Zeit und liefert Resultate, welche — nach Pelouze's Angabe — nur um 1 bis 1,5 Proc. von dem wahren Gehalte abweichen. Jeder Verlust an kohlensaurem Natron hat zur Folge, dass man den Schwefelgehalt zu hoch findet.

Bei Anwendung der Methode auf geröstete Kiese bleibt der Zusatz von Kochsalz weg. Man nimmt 5 Grm. gerösteten Kies, 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron und 5 Grm. chlorsaures Kali.

17. Bleiglanz.

§. 245.

Der Bleiglanz, von allen Bleierzen das verbreitetste, enthält häufig kleinere oder grössere Mengen von Eisen, Kupfer, Silber, zuweilen Spuren von Gold und gewöhnlich mehr oder weniger in Säuren unlösliche Gangart.

Seine Analyse vollbringt man, nachdem das Erz fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet worden ist, am besten auf folgende Art.

Man oxydirt eine abgewogene Quantität (1 bis 2 Grm.) mit chlor- und schwefelsäurefreier, ganz starker, rother rauchender Salpetersäure (siehe Seite 416. 2. a.). Man bedient sich hierbei einer geräumigen Kochflasche, welche während der Operation mit einem Uhrglase bedeckt wird, und bringt das Röhrchen, in dem man den Bleiglanz abgewogen hat, nicht mit in die Flasche. War die Säure hinlänglich stark, so oxydirt sich aller Schwefel. Nachdem man längere Zeit gelinde erwärmt hat, setzt man 3 bis 4 CC. reine concentrirte Schwefelsäure, welche man zuvor mit etwas Wasser verdünnt, hinzu und erhitzt auf einer Eisenplatte, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, und verdrängt dieses durch Alkohol. Den ablaufenden Alkohol fängt man gesondert auf.

a. Sobald der Rückstand getrocknet ist, glüht und wägt man ihn (§. 116. 3.). Derselbe besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, durch Säure

unzersetzter Gangart, Kieselsäure etc. Man erhitzt den Rückstand, oder einen aliquoten Theil desselben, mit Salzsäure zum Kochen, filtrirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab, doch so, dass der Niederschlag nicht mit aufs Filter kommt, übergiesst von Neuem mit Salzsäure, kocht wieder und fährt so fort, bis alles schwefelsaure Bleioxyd gelöst ist; zuletzt bringt man Alles aufs Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus, bis jede Spur Chlorblei entfernt ist, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. Zieht man seine Menge von der des oben gewogenen ab, so ergibt sich die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, welche in jenem enthalten war. Anstatt mit Salzsäure kann man das schwefelsaure Bleioxyd auch durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von weinsaurem oder essigsaurem und kaustischem Ammon lösen; auch kann man es durch Digestion mit kohlensaurer Natronlösung zunächst in kohlensaures Bleioxyd überführen, dieses auswaschen und dann in verdünnter Salpetersäure lösen.

b. Die schwefelsaure Lösung enthält, wenn das Verfahren richtig ausgeführt worden ist, keine wägbare Spur von Blei mehr. Man findet in ihr die neben dem Blei im Bleiglanze vorhandenen Metalle. Zunächst setzt man, zur Prüfung auf Silber, etwas Salzsäure zu. Entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, so stellt man die Flüssigkeit längere Zeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat. Dasselbe ist abzufiltriren und kann nach §. 115. 1. bestimmt werden. Bei sehr kleinen Mengen ziehe ich es vor, das Filterchen sammt Chlorsilber in einem Porzellantiegel einzuäschern, den Rückstand noch ein wenig im Wasserstoffstrom zu glühen, die Spur metallischen Silbers in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Tiegel zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und in der Lösung das Silber nach der Pisani'schen Methode (Seite 256) zu bestimmen.

Die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag enthält meist etwas Schwefelkupfer, zuweilen auch noch andere Schwefelmetalle. Man trennt dieselben, sowie die im Filtrate durch Schwefelammonium fällbaren Metalle (Eisen, Zink etc.) nach den Methoden des fünften Abschnittes.

Zur Bestimmung des Schwefels verwendet man eine neue Portion des fein gepulverten Bleiglanzes und vollbringt dieselbe genau nach dem Seite 413 1. a. angegebenen Verfahren. Man versäume nicht — wie dort angegeben — die Lösung der Schmelze vor dem Abfiltriren mit Kohlensäure zu behandeln. — Zieht man eine Methode auf nassem Wege vor, so ist die Seite 418 b. angegebene zu empfehlen.

Bestimmung des Silbers im Bleiglanz und Prüfung auf Gold.

§. 246.

Ganz kleine Mengen von Silber*) und die (nach Percy und

*) Silberhaltige Bleiglanze enthalten auf den Centner gewöhnlich nur zwischen

Smith*) häufig vorkommenden sehr geringen Spuren von Gold zu finden und zu bestimmen, genügt die eben angegebene Methode nicht. Zu dem Ende muss man vielmehr zunächst einen Regulus schmelzen, welcher das Blei des Bleiglanzes ganz oder theilweise, das Silber und Gold aber vollständig enthält, und diesen Regulus alsdann weiter auf nassem oder trockenem Wege behandeln**).

Darstellung des Regulus.

1. *Methoden, die sich für silberarme Bleiglanze eignen.*

a. Man menge 20 Grm. des fein gepulverten Bleiglanzes, 60 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron und 6 Grm. Salpeter, bringe die Mischung in einen hessischen Tiegel, bedecke sie mit einer etwa 8^{mm} hohen Schicht abgeknisterten Kochsalzes und schmelze sie, zuletzt bei heller Rothglühhitze, so dass die Schlacke gut fliesst. Nach langsamem Erkalten zerschlage man den Tiegel, platte den Regulus, der rein und compact sein muss, auf dem Amboss aus und reinige ihn durch Auskochen mit Wasser. Man erhält nach Berthier (und eigenen Versuchen) durch dieses Verfahren bei reinem Bleiglanz etwa 75 bis 78 Proc. Blei statt der 86,6, welche er enthält, alles Silber aber findet sich in dem Blei. — Um den hierbei stattfindenden Vorgang zu verstehen, muss man sich erinnern, dass man, beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit kohlensaurem Natron bei Luftabschluss, Blei und eine Schlacke bekommt, welche aus Schwefelblei-Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron besteht ($4\,NaO, CO_2 + 7\,PbS = 4\,Pb + 3\,(PbS, NaS) + NaO, SO_3 + 4\,CO_2$). Durch den Zusatz des Salpeters wird das Sulfosalz zersetzt, das Blei abgeschieden, das Natrium und der Schwefel oxydirt.

b. Man menge 20 Grm. gepulverten Bleiglanz, 30 Grm. schwarzen Fluss***) und 5 bis 6 Grm. ganz kleine eiserne Nägel und schmelze das Gemenge in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze. Der

1 bis 6, selten über 16 Loth Silber, d. i. in 100 Theilen 0,03 bis 0,18, beziehungsweise 0,50; sehr viele Bleiglanze bleiben aber in ihrem Silbergehalte noch weit unter dem angegebenen Minimum.

*) Phil. Mag. VII. 126; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 435.

**) Ch. Mène (Compt. rend. 45. 484; — Polyt. Centralbl. 1858. 78) hat den Silbergehalt verschiedener Bleiglanze in der Weise bestimmt, dass er 20 Grm. mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 4 Wasser in der Wärme behandelte, den Schwefel abfiltrirte, das Filtrat mit Ammon im Ueberschuss fällte, den Niederschlag rasch abfiltrirte, mit ammonhaltigem Wasser auswusch, das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure versetzte und das ausgeschiedene Chlorsilber wog. Ich kann den so erhaltenen Resultaten kein Vertrauen schenken, da es bekannt ist, dass das Chlorsilber in Chlorammoniumlösung, welche bei dem Verfahren in Masse entsteht, nicht unlöslich ist. — Ob das Verfahren von E. Millon und A. Commaille (Seite 506. 13) geeignet ist, aus der in angegebener Art bereiteten ammoniakalischen Lösung sehr kleine Silbermengen vollständig auszufällen, müssen weitere Versuche lehren.

***) Durch Verpuffen von 1 Thl. Salpeter mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Weinstein zu erhalten.

Bleiglanz wird zersetzt, aller Schwefel tritt theils an das Eisen, theils an das Alkali, das Blei scheidet sich geflossen ab. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und verfährt wie in a. Man achte darauf, dass das Blei keinen Nagel eingeschlossen enthält. Dies Verfahren liefert nach Berthier 72 bis 79 Proc. Blei.

2. *Methode, welche sich namentlich für silberreiche Bleiglanze eignet* (*Ansiedeprobe* *)).

Man bedarf dazu der aus Thon gebrannten Ansiedescherben, Fig. 174, und eines gut ziehenden Muffelofens von zweckmässiger Construction **).

Fig. 174.



Man mische 4 Grm. des fein gepulverten Erzes mit 32 Grm. silberfreien Bleies ***) in einem Ansiedescherben in der Art, dass etwa die Hälfte des Bleies mit dem Erze vermengt und das Gemenge mit dem Reste des Bleies gleichmässig überdeckt wird. Je nach der Natur der Beimengungen sind noch Zuschläge erforderlich, Borax, Quarz oder Glas. Ersteren setzt man dann zu, wenn der Bleiglanz viel Kalk, Magnesia, Zink etc. enthält. Die Quantität des Zusatzes richtet sich nach der Menge der fremden Basen und muss zuweilen bis 2,5 Grm. betragen. Erzen, welche Quarz oder Silicate enthalten, gibt man gar keinen Borax oder nur ein wenig, bis 0,5 Grm. — Erzen, welche keine oder wenig Kieselerde, freie oder gebundene, enthalten, setzt man eine sehr kleine Quantität Glas oder Quarz zu.

Das obige Verhältniss zwischen Erz und Blei kann man als das normale betrachten, bei einem bedeutenden Gehalt an Zinkblende oder Schwefelkies dagegen nimmt man statt 32 Grm. Blei 48 oder 64, und bei Anwesenheit von Kupfer- oder Zinnverbindungen noch mehr.

Die beschickten Ansiedescherben werden in die stark rothglühende Muffel (Fig. 178 auf S. 808) gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss zu bringen, mit vorgelegten glühenden Kohlen verschlossen. Das Blei geräth in Fluss, das leichtere Erz schwimmt auf seiner Oberfläche und verröstet. Die dabei auftretenden Dämpfe sind je nach der Natur der entweichenden Röstproducte verschieden; Schwefel erzeugt hellgraue, Zink dicke weisse, Arsen graulich weisse, Antimon bläuliche Dämpfe.

Nach 15 bis 20 Minuten hat sich flüssige Schlacke gebildet, welche das geschmolzene Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig umgibt. Strengflüssige Proben erfordern wohl 35 Minuten, bis der genannte Punkt erreicht und die Oberfläche glatt geworden.

*) Vergl. das sehr empfehlenswerthe Werk: „Bodemann's Anleitung zur Probirkunst," bearbeitet von Kerl, Clausthal 1856, S. 287.

**) Die Einrichtung solcher übergehe ich hier, sie findet sich genau beschrieben in dem bereits angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

***) In Laboratorien stellt man dasselbe am bequemsten dar durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink.

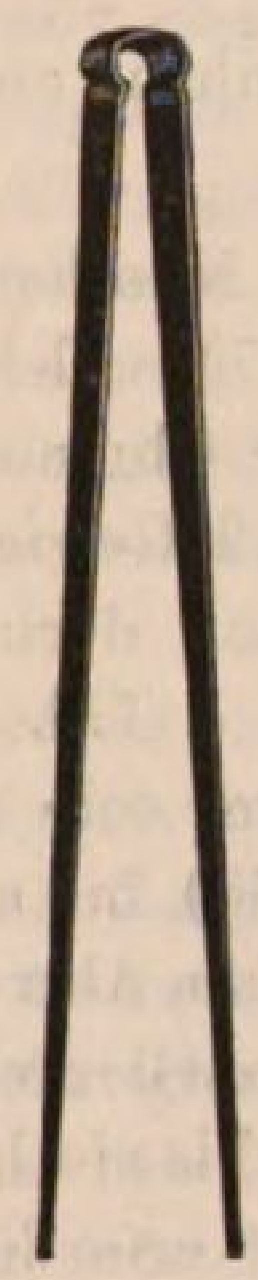
Man nimmt jetzt die Kohlen aus der Oeffnung der Muffel weg, schliesst die Züge des Ofens und lässt das Blei durch die zutretende Luft sich so weit oxydiren, dass die entstandenen Schlacken das Metall ganz oder fast ganz überdecken, dann gibt man noch einmal 5 Minuten lang ein starkes Feuer, um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen. Der Process der Verschlackung erfordert in der Regel eine halbe, höchstens eine ganze Stunde.

Man nimmt jetzt die Proben mittelst einer geeigneten etwa 3 Fuss langen Zange (Fig. 175) aus der Muffel und giesst Metall und Schlacke in den mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen Einguss eines angewärmten Ausgiessbleches von Eisen oder Kupfer*).

Fig. 175.



Fig. 176.



Die erhaltene Bleilegirung muss einen einzigen Regulus darstellen und sich leicht von der Schlacke trennen. Man hämmert den Regulus so, dass man ihn leicht mit der etwa drei Fuss langen Zange (Fig. 176) fassen und später so auf die Capelle setzen kann, dass er keine hervorstehenden Ecken zeigt.

Bei der beschriebenen Operation wird anfänglich das Erz geröstet und Bleiglätte erzeugt, welche letztere die Schwefelmetalle zerlegt, indem sie den Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt und die Metalle abscheidet; ausserdem löst das gebildete Bleioxyd die anwesenden Erden und fremden Oxyde und führt sie in die Schlacke über.

Bestimmung des Silbers in dem silberhaltigen Bleiregulus.

Die Bestimmung des Silbers in dem Regulus kann auf nassem und auf trockenem Wege geschehen. In chemischen Laboratorien, in welchen man nicht immer passende Muffelöfen hat, zieht man häufig den nassen Weg vor, während in metallurgischen Laboratorien der trockene Weg der allein betretene ist.

1. *Methoden auf nassem Wege.*

a. Man löst den aufs Beste gereinigten Regulus in chlorfreier mässig verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung stark und versetzt sie dann mit etwas sehr verdünnter Salzsäure oder auch mit einer Chlorbleilösung. Man stellt die trübe gewordene Flüssigkeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, filtrirt es ab, wäscht es aufs Beste

*) Es ist dies ein Blech mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 bis 6 Cm. Durchmesser.

mit siedendem Wasser aus und bestimmt es schliesslich nach §. 115. 1. Resultate befriedigend (Anal. Belege Nr. 109). — Sehr kleine Chlorsilbermengen kann man auch nach der Methode behandeln, welche ich §. 245. b. empfohlen habe.

b. Man behandelt die salpetersaure Lösung des Regulus nach der Pisani'schen Methode, Seite 256 und 257. Man beachte wohl, dass die Schwefelsäure oder das schwefelsaure Kali oder Natron, welche man zum Ausfällen des Bleies anwendet, ganz frei von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen seien.

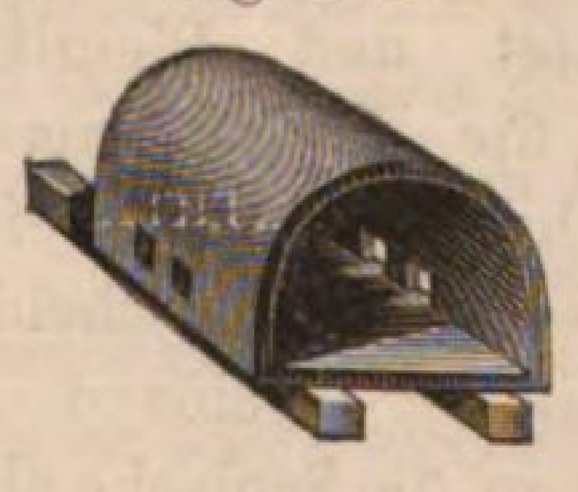
2. *Methode auf trockenem Wege* (Abtreiben auf der Capelle, Cupelliren *).

Man bedarf zu dieser Operation kleiner, aus Knochenasche gepresster Capellen oder Cupellen (Fig. 177), welche gegenwärtig leicht käuflich zu beziehen sind. Obgleich 1 Gewichtstheil Capellenmasse das Oxyd von 2 Gewichtstheilen Blei einzusaugen vermag, so rechnet man doch in der Regel nur darauf, dass sie das Oxyd von 1 Thl. Blei aufzunehmen hat; somit darf der Regulus nicht viel schwerer sein als die Capelle.

Fig. 177.



Fig. 178.



Sobald die Muffel (Fig. 178) bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie zum Abtreiben geeignet. Man setzt dann die leeren Capellen ein, und schiebt sie allmählich nach hinten, bis sie hellrothglühend geworden sind; denn es ist erforderlich, dass die Bleilegirung rasch zum Schmelzen kommt, weil sonst kleine Bleitheilchen leicht am oberen Capellenrande hängen bleiben. Ist der Ofen sehr heiss, so kommen die Proben bald ins Treiben, sonst legt man in die Muffelöffnung glühende Kohlen, um sie rascher ins Treiben zu bringen. Sobald die Oberfläche des Bleies in Bewegung gekommen ist (treibt), schliesst man die Züge des Ofens und lässt in der Oeffnung der Muffel nur eine kleine Kohle liegen. Es gilt jetzt, die Proben richtig und bei möglichst niedriger Temperatur zu treiben, denn treibt man zu heiss, so nimmt die Capelle mit der Glätte etwas Silber auf. Eben so sehr muss aber auch eine zu niedrige Temperatur vermieden werden, bei welcher das Blei zu treiben aufhört (Erfrieren der Probe). Bringt man eine erstarrte Probe auch später wieder ins Treiben, so sind doch ihre Resultate nicht zuverlässig.

Ist das Blei im richtigen Treiben, so erhebt der von der Probe aufsteigende Bleirauch sich langsam schlängelnd bis in die Mitte der Muffel, und am Rande der röthlichbraun glühenden Capelle bildet sich ein Ring von kleinen undeutlichen Bleioxydkrystallen (Federglätte). Verschwindet

*) Ich entnehme die Beschreibung dieser interessanten und wichtigen Operation dem oben angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

der Bleirauch gleich über den Capellen, glühen diese hellroth, und entsteht keine Federglätte, so geht es zu heiss. Steigt der Bleirauch bis oben ans Muffelgewölbe, und erscheint der Rand der Capelle dunkelbraun, so geht's zu kalt und die Probe erfriert leicht.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt, auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur vollständig in Glätte übergehen und von der Capelle eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kommt. Endlich verschwinden die letzten netzförmigen Glättereste von der Metalloberfläche, das Regenbogenfarbenspiel hört zugleich damit auf, das Silberkorn wird in seiner Reinheit sichtbar, die Probe blickt. Man lässt sie langsam erstarren, um das Spratzen des Silbers, welches durch das heftige Entweichen des vom geschmolzenen Silber absorbirten Sauerstoffs bedingt ist, zu vermeiden.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweiss erscheinen, sich mit einer geeigneten kleinen Zange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein und silberweiss, wenn auch nicht glänzend, zeigen. Körner, welche durch Risse oder Vertiefungen in der Capelle entstandene Anhängsel haben, sind zu verwerfen, da die letzteren bleihaltig sind. Nach geschehener Reinigung wird das Silberkorn gewogen. — War das zugesetzte Blei nicht absolut frei von Silber, so muss eine Correction angebracht werden, indem man den Silbergehalt des Bleies bestimmt und in Rechnung bringt.

Nach dem Wägen kann man das Silberkorn auf einen Goldgehalt prüfen und diesen wenn möglich nach §. 164. B. (164) bestimmen.

Ein kleiner Silberverlust findet beim Cupelliren immer statt. Aus den Versuchen von Burbidge Hambly*) ergibt sich, dass derselbe mit dem Verhältnisse wächst, in welchem das Blei zum Silber steht; bei 1 Silber : 1 Blei betrug derselbe, auf 1000 Thle. Silber berechnet, 5,5, bei 1 Silber : 15 Blei 16,2, bei 1 Silber : 35 Blei 18,8.

18. Analyse der Zinkerze.

§. 247.

A. Galmei und Kieselzinkerz.

Ersterer besteht aus kohlensaurem Zinkoxyd, welches gewöhnlich grössere oder kleinere Beimengungen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure enthält; letzteres

*) Chem. Gazette 1856. p. 185; — Chem. Centralblatt 1857. S. 509.

aus kieselsaurem Zinkoxyd, welchem Silicate von Bleioxyd, Zinnoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd etc. beigemengt sein können.

Das Erz wird fein gepulvert und bei 100° C. getrocknet.

a. Man behandelt eine Probe nach §. 140. II. a., d. h. man scheidet die Kieselsäure auf gewöhnliche Art ab. Da sie meist Sand oder unzersetzte Gangart beigemischt enthält, so ist sie davon durch kochende Lösung von kohlensaurem Natron zu trennen (§. 235. b.). — Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser sorgt man, dass auf 10 Thle. von jener etwa 25 Thle. Wasser kommen (S. 491).

b. Die so erhaltene Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und trennt etwa gefällte Metalle der fünften oder sechsten Gruppe nach den Methoden des 5. Abschnittes. Gilt es, den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen, so ist vorerst — um jede Spur von Zink aus dem Schwefelwasserstoffniederschlage zu entfernen — nochmaliges Lösen des Niederschlages und zweite Fällung durch Schwefelwasserstoff erforderlich (Seite 491).

c. Das Filtrat neutralisirt man mit Ammon, fällt mit Schwefelammonium, behandelt den Niederschlag genau nach §. 108. b., wägt das erhaltene, Eisen- und Manganoxyd enthaltende Zinkoxyd, bestimmt darauf in einer abgewogenen Probe das Mangan volumetrisch, Seite 483 (109.), endlich in der hierbei erhaltenen Lösung das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (Seite 242). Die Quantität des Zinkoxyds ergibt sich aus der Differenz. — Selbstverständlich kann man zur Trennung, beziehungsweise Bestimmung, des Zinks, Mangans und Eisens in dem Schwefelammoniumniederschlage auch eine andere der in §. 160 angegebenen Methoden wählen, aber wohl keine, die bei gleicher Genauigkeit so rasch zum Ziele führt als die angegebene.

d. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, kocht eine Zeit lang, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und bestimmt Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (32).

e. Man glüht eine besondere Probe in der Kugelröhre des Seite 66 beschriebenen Apparates. Die Gewichtsabnahme der Kugelröhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser allein, die Differenz die Kohlensäure an. — Sollte ein bedeutenderer Gehalt an Eisenoxydul diese indirecte Methode der Kohlensäurebestimmung ungenau machen, so wendet man eine der in §. 139. II. d. oder e. beschriebenen Methoden an.

B. Zinkblende.

Dieselbe besteht aus Schwefelzink, dem häufig andere Schwefelmetalle beigemengt sind, namentlich die des Bleies, Cadmiums, Kupfers, Eisens, Mangans. Ausserdem hat man bei der Analyse auf die eingemengte Gangart Rücksicht zu nehmen.

Die Blende wird sehr fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Man bestimmt in einer Portion den Schwefel nach Seite 413 a., wobei zu beachten, dass die Blenden häufig bleihaltig sind, oder nach Seite 418 b. nach der Methode von Rivot, Beudant und Daguin.

b. Die Bestimmung der Metalle nimmt man am besten in einer zweiten Portion vor. Man erhitzt zu dem Ende 2 bis 3 Grm. zunächst mit rauchender Salzsäure bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, fügt dann etwas Salpetersäure und etwa 5 bis 6 CC. reines Schwefelsäurehydrat zu, welches man zuvor mit etwas Wasser verdünnt hat, und verdampft, bis die Salzsäure und Salpetersäure entwichen sind. Man verdünnt alsdann mit Wasser und filtrirt den Rückstand von der Lösung ab. Enthält ersterer — wie dies häufig der Fall — schwefelsaures Bleioxyd, so wäscht man ihn erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist aus (das weingeistige Filtrat ist besonders aufzufangen). Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht, gewogen. Enthält er schwefelsaures Bleioxyd, so bestimmt man dies darin nach einer der in §. 245. a. angegebenen Methoden. Bei genauen Untersuchungen muss das Blei in der auf eine oder die andere Art erhaltenen Lösung direct bestimmt werden.

Die schwefelsaure Lösung versetzt man mit Salzsäure von 1,1 specif. Gew. und zwar in dem Verhältnisse, dass auf 100 CC. Lösung etwa 40 CC. Salzsäure kommen (Seite 491) und verfährt alsdann nach §. 247. A. b.

Maassanalytische Methoden der Zinkbestimmung.

§. 248.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinkes sind verschiedene Methoden in Vorschlag gekommen, welche ihren Zweck mehr oder weniger gut erreichen lassen. In den Hüttenwerken wird fast ausschliesslich die Ausfällung einer ammoniakalischen Lösung mittelst titrirter Schwefelnatriumlösung angewandt, welches Verfahren zuerst von Schaffner angegeben, später aber mannigfach modificirt worden ist. Ich theile im Folgenden zuerst dieses Verfahren mit seinen Modificationen, dann die Methode von H. Schwarz und endlich die von Carl Mohr mit. Die beiden ersten Methoden setzen voraus, dass man das Zink als Zinkoxydammoniak, die letztere, dass man es als essigsaures Zinkoxyd in Lösung habe.

1. Methode von Schaffner*), modificirt von C. Künzel**), in der Art, wie sie in den belgischen Zinkhütten eingeführt ist, beschrieben von C. Groll***).

a. *Lösung des Erzes und Bereitung der ammoniakalischen Zinklösung.*

Man bringt von reichen Erzen 0,5 Grm., von ärmeren 1 Grm. des fein geriebenen und trockenen Erzpulvers in einen kleinen Kolben, löst

*) Journ. f. prakt. Chem. 73. 410. — **) Ebendas. 88. 486.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 21.

in Salzsäure und etwas Salpetersäure unter Erwärmen auf, verjagt den Ueberschuss der Säuren durch Abdampfen, setzt darauf etwas Wasser und sodann Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu. Man filtrirt in ein Becherglas und wäscht den Rückstand mit lauem Wasser und Ammonflüssigkeit nach, bis man im ablaufenden Waschwasser mit Schwefelammonium keine weisse Trübung von Schwefelzink mehr bekommt. — Das in dem Eisenoxydhydrat zurückbleibende Zinkoxyd wird vernachlässigt. Nach den Mittheilungen von Groll übersteigt dessen Menge 0,3 bis 0,5 Proc. nicht. Begreiflicherweise hat aber diese Angabe nur für relativ eisenarme Erze Geltung, bei eisenreichen kann ein nicht unerheblicher Theil des Zinks in dem Niederschlage bleiben. Der Fehler lässt sich dadurch wesentlich verbessern, dass man das nur etwas ausgewaschene Eisenoxydhydrat wieder in Salzsäure löst und die Lösung nochmals mit überschüssigem Ammon versetzt. — Sicherer aber gelangt man zum Ziele, wenn man die ursprüngliche, vom grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen befreite Lösung kalt erst mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, dann das Eisenoxyd nach Seite 239 d. mit essigsaurem Natron in Siedhitze ausfällt und auswäscht. Das Filtrat sammt den durch Eindampfen concentrirten Waschwassern versetzt man alsdann mit Ammon bis zur Wiederlösung des anfangs entstehenden Niederschlages.

Enthalten die Zinkerze Mangan, so lässt man, wenn man sich mit annähernden Resultaten begnügen kann, die Auflösung des Erzes in Säuren nach dem Zusatze von überschüssiger Ammonflüssigkeit und Wasser in gelinder Wärme längere Zeit digeriren und filtrirt alsdann das durch Lufteinwirkung ausgeschiedene Manganoxyduloxydhydrat sammt dem Eisenoxydhydrat ab. Sicherer, aber freilich auch auf umständlichere Weise, gelangt man zum Ziele, wenn man nach Abscheidung des Eisenoxyds mit essigsaurem Natron das Mangan durch Einleiten von Chlorgas nach Seite 462 (64) oder auch durch Zusatz von Brom und Erwärmen fällt.

Bei der Anwesenheit von Blei verdampft man zu dessen Abscheidung die Königswasserlösung mit Schwefelsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und verfährt alsdann wie angegeben*).

b. *Bereitung und Titrestellung der Schwefelnatriumlösung.*

Die Schwefelnatriumlösung bereitet man entweder durch Auflösen von krystallisirtem Schwefelnatrium in Wasser (etwa 100 Grm. des ersteren auf 1000 bis 1200 CC. Wasser) oder durch Uebersättigen einer von Kohlensäure freien Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Lösung in einer Kochflasche zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Die auf jene oder diese Art bereitete

*) Ueber die directe Behandlung der gerösteten Zinkerze mit einer Mischung von kohlensaurem und reinem Ammon vergl. E. Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. 51. 257). Bei dieser Behandlung löst sich das an Kohlensäure gebunden gewesene Zinkoxyd, während das an Kieselsäure gebundene grossentheils ungelöst bleibt.

Lösung wird alsdann so verdünnt, dass 1 CC. etwa 0,01 Grm. Zink fällt. — Um diese Verdünnung vornehmen zu können, und sodann zur genauen Ermittelung des Wirkungswerthes der verdünnten Schwefelnatriumlösung bedient man sich einer Zinklösung von bekanntem Gehalte. Man bereitet sie, indem man 10 Grm. chemisch reines Zink in Salzsäure, oder 44,122 Grm. trockenen krystallisirten Zinkvitriol, oder 68,133 Grm. trockenes krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxydkali in Wasser löst und eine der Lösungen mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,01 Grm. Zink. Man misst jetzt 30 bis 50 CC. dieser Zinklösung ab, setzt in einem Becherglase wässeriges Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd wieder gelöst ist, und alsdann 400 bis 500 CC. destillirtes Wasser. Nunmehr lässt man aus einer Bürette von der zu titrirenden Schwefelnatriumlösung so lange zulaufen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht, rührt alsdann tüchtig um, bringt mittelst des Glasstabes einige Tropfen der Flüssigkeit auf eine glatte weisse Porzellanplatte und setzt einen Tropfen reine verdünnte Nickelchlorürlösung in der Weise zu, dass er in die Mitte der auf der Porzellanplatte etwas ausgebreiteten Flüssigkeit kommt. Ist noch nicht alles Zink durch die Schwefelnatriumlösung gefällt, so bleibt der äussere Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, und in diesem Falle fährt man mit dem Zusatze von Schwefelnatrium fort unter zeitweisem Probiren, bis sich um den Rand des Nickelchlorürtropfens eine grauschwärzliche Färbung zeigt. Die Reaction ist alsdann beendigt, alles Zink ausgefällt und etwas Schwefelnatrium im Ueberschuss. Die Stärke der Färbung des Nickelchlorürtropfens ist genau zu beachten, da sie bei späteren Versuchen als Anhaltspunkt dienen muss. Zur Ueberzeugung, dass alles Zink ausgefällt ist, kann man einige Zehntel-Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung mehr zusetzen, wodurch alsdann die Färbung des Nickelchlorürtropfens stärker schwarz werden muss. Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und wiederholt den Versuch, indem man die nöthige Menge Schwefelnatriumlösung weniger 1 CC. auf einmal zulaufen lässt und hierauf je 0,2 CC. weiter zusetzt, bis die Endreaction erreicht ist. Der letztere Versuch gilt als der richtigere. Die Schwefelnatriumlösung muss — wenn man sie in lufthaltigen Flaschen aufbewahrt — vor jeder Versuchsreihe neu titrirt werden; hebt man sie aber nach der bei Zinnchlorür Seite 789 empfohlenen Weise auf, so wird sie unzweifelhaft (Versuche habe ich darüber noch nicht angestellt) ebenfalls unverändert bleiben.

c. *Bestimmung des Zinks in der Lösung des Erzes.*

Ganz in derselben Weise, in welcher man die Schwefelnatriumlösung zum Behufe ihrer Titre-Stellung auf die Zinklösung von bekanntem Gehalte hat wirken lassen, verfährt man mit derselben jetzt auch zur Ermittelung des Zinkgehaltes der nach obiger Angabe aus dem Erze bereiteten ammoniakalischen Lösung. Auch hier wiederholt man den Versuch,

so zwar, dass man das zweite Mal die Schwefelnatriumlösung bis auf 1 CC. zusetzt, dann mit 0,2 CC. weiter schreitet, bis die Endreaction eingetreten ist. Den zweiten Versuch betrachtet man als den richtigen. Man erkennt, dass, um diese Wiederholung möglich zu machen, drei Wege offen stehen. Entweder wägt man von vorn herein zwei Portionen des Zinkerzes ab, oder man wägt die doppelte Quantität ab, bringt die ammoniakalische Lösung auf ein Liter und verwendet zu jedem Versuche $^1/_2$ Liter, oder endlich man setzt, nachdem die Endreaction erreicht ist, 1 CC. der Zinklösung von bekanntem Gehalte zu, wodurch der Ueberschuss des Schwefelnatriums wieder vernichtet wird, setzt dann je 0,2 CC. Schwefelnatriumlösung zu bis zur Endreaction und zieht endlich von der im Ganzen verbrauchten den dem einen Cubikcentimeter Zinklösung entsprechenden Theil ab.

Enthalten die Erze Kupfer, was bei Blenden häufig vorkommt, so bestimmt man durch einen vorhergehenden Versuch (nach dem Seite 798 angegebenen Verfahren) die Anzahl der Cubikcentimeter Schwefelnatrium, welche erforderlich sind, um das Kupfer auszufällen, und zieht sie nach Beendigung der Zinkanalyse ab. Man lässt in diesem Falle die mit Nickelchlorür zu prüfenden Tropfen durch ein kleines Filter auf die Porzellanplatte gelangen, um den schädlichen Einfluss des Schwefelkupfers auf die Nickelreaction zu vermeiden. — Beträgt jedoch die Menge des Kupfers mehr als 2 Proc., so fällt man es aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt das Zink im Filtrate, nachdem dasselbe unter Zusatz von Salpetersäure verdampft, die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt und nach obiger Angabe mit Ammon behandelt worden ist.

Die Fehler, welche bei genauem Arbeiten nach dieser Methode vorkommen, übersteigen nach C. Künzel $^1/_2$ Proc. nicht.

d. *Weitere Modificationen des Verfahrens.*

Zur Erkennung des Punktes, bei dem alles Zink ausgefällt ist und das Schwefelnatrium anfängt vorzuwalten, bedient sich Schaffner*) durch Eintröpfeln von einigen Tropfen Eisenchlorid in die ammoniakalische Zinklösung erzeugter, auf den Boden sich absetzender Eisenoxydhydratflocken, — Barreswil**) kleiner Stückchen verglühten Porzellans, die mit Eisenchloridlösung getränkt und in die ammoniakalische Zinklösung geworfen werden. Bei Anwendung jener wie dieser setzt man Schwefelnatrium zu, bis die Flocken oder Scherben schwarz werden. Die Endreaction lässt sich auf diese Weise nicht so genau erkennen als mit Chlornickellösung.

Recht gut dagegen lässt sich die Endreaction mit Hülfe von Bleipapier treffen. Man befeuchte zu dem Ende ein Stück weisses Filtrir-

*) Journ. für prakt. Chem. 73, S. 410.
**) Journ. de pharm. 1857, S. 431; Polyt. Centralbl. 1858, S. 285.

papier mit Bleizuckerlösung, lege es auf eine Fliesspapierunterlage, tröpfle etwas kohlensaures Ammon darauf, so dass sich auf dem mässig feuchten Papier ein dünner Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd bildet, lasse den Ueberschuss der Feuchtigkeit von der Unterlage einsaugen und breite sodann das Bleipapier auf einen Porzellanteller aus. Sobald man glaubt, dass das Zink bald ausgefällt sein könne, legt man ein Stückchen Filtrirpapier auf das Bleipapier und bringt mit einem stumpfen Glasstab unter mässigem Aufdrücken einen Tropfen auf ersteres. So lange das Schwefelnatrium noch nicht vorwaltet, bildet sich auf dem Bleipapier kein brauner Fleck, sobald es aber in kleinem Ueberschuss vorhanden ist, tritt er auf. — Mir erscheint ein solches Bleipapier noch empfindlicher als das von Carl Mohr*) zu dem gleichen Zwecke vorgeschlagene mit Nitroprussidnatriumlösung getränkte Papier, welches übrigens auch sehr brauchbar ist. — Fr. Mohr**) wendet die Bleireaction in etwas anderer Weise an. Er bedient sich einer durch Erhitzen von essigsaurem Bleioxyd mit weinsteinsaurem Natron-Kali und Natronlauge bereiteten alkalischen Bleilösung, bringt erst von dieser einen Tropfen auf Filtrirpapier, dann daneben einen von der in Fällung begriffenen, auf Schwefelnatriumüberschuss zu prüfenden Zinklösung, so dass die Ränder der durch Ausbreitung der Tropfen entstehenden Kreise sich berühren. Sobald das Schwefelnatrium eben anfängt vorzuwalten, bildet sich an der Peripherie des Tropfens der Zinklösung eine schwarze Linie.

Auf möglichst gleiche Concentrationsverhältnisse ist auch bei den abgeänderten Methoden zu achten.

2. Methode von H. Schwarz***).

Man erwärmt die nach 1. a. zu bereitende ammoniakalische Zinklösung gelinde und versetzt mit Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss. Sobald sich der Niederschlag von Schwefelzink abgesetzt hat, filtrirt man. Man nehme ein faltiges, ziemlich grosses Filter von leicht durchlassendem Filtrirpapier, feuchte es mit kochendem Wasser an und erwärme die zu filtrirende Flüssigkeit, um die sonst lange dauernde Operation zu beschleunigen. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser, dem man etwas Ammon zufügt, ausgewaschen, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge nicht mehr schwärzen.

Man bringe jetzt das Filter mit dem Niederschlage in ein Becherglas, setze eine verdünnte Lösung von schwach angesäuertem Eisenchlorid hinzu, bedecke mit einer gut schliessenden Glasplatte, lasse 10 Minuten stehen und erwärme alsdann gelinde. Das Schwefelzink zerlegt sich unter diesen

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 148, S. 115.

**) Lehrb. d. Titrirmethode 2. Aufl. S. 377.

***) Dessen Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge p. 29 (Braunschweig). Vergleiche auch v. Gellhorn (Chem. Centralbl. 1853. 291), welcher viele Untersuchungen nach der Schwarz'schen Methode ausgeführt hat.

Umständen mit dem Eisenchlorid vollständig in Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel: $Fe_2Cl_3 + ZnS = ZnCl + S + 2FeCl$. Man füge jetzt Schwefelsäure zu und erwärme, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat, filtrire ab, wasche das Filter aus, und bestimme schliesslich das in der Lösung als Chlorür enthaltene Eisen mit Chamäleonlösung (§. 112. 2.). 2 Aeq. des so gefundenen Eisens entsprechen 1 Aeq. Zink. Ist die Menge des Schwefelzinks nicht sehr gross, so kann man auch das Filter durchstossen und das Schwefelzink in einen Kolben abspritzen, in welchem sich bereits die Eisenchloridlösung befindet.

Die Methode leidet an dem fatalen Umstande, dass man das Zink erst als Schwefelzink fällen und auswaschen muss, welche Operation bekanntlich eine zeitraubende und unangenehme ist. Einem möglichen Verlust von Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen des Schwefelzinks mit der Eisenchloridlösung lässt sich vorbeugen, wenn man die Zersetzung in einem Kolben mit Gasleitungsrohr vornimmt, welches letztere man mit einem etwas Eisenchlorid enthaltenden U-förmigen Rohre in Verbindung setzt.

In Betreff der Titrirung des Eisenoxyduls mit Chamäleon in einer Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit vergl. Seite 425. Ohne Zweifel lässt sich das Eisenchlorid auch durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ersetzen und so der störende Einfluss der Salzsäure vermeiden.

3. Methode von Carl Mohr *).

Dieses Verfahren beruht auf folgenden Reactionen:

I. Versetzt man eine durch Essigsäure saure Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd mit Ferridcyankalium im Ueberschuss, so fällt alles Zink nieder in Gestalt eines rothgelben Niederschlages von Ferridcyanzink, $(Cy_6Fe_2)\,3Zn$.

II. Setzt man alsdann Jodkaliumlösung im Ueberschuss zu, so setzen sich 2 Aeq. Ferridcyanzink mit 2 Aeq. Jodkalium um, es entstehen 3 Aeq. Ferrocyanzink, 2 Aeq. essigsaures Kali, 1 Aeq. Ferrocyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. freies Jod: $2[(Cy_6Fe_2)\,3Zn] + 2KI + 2(\bar{A}, HO) = 3[(Cy_3Fe), 2Zn] + 2KO, \bar{A} + (Cy_3Fe), 2H + 2I$.

III. Somit entspricht 1 Aeq. freiwerdenden Jods 3 Aeq. Zink.

IV. Findet die Einwirkung des Jodkaliums auf Ferridcyanzink in neutraler Lösung Statt, so wirkt das frei gewordene Jod auf das dann vorhandene Ferrocyankalium und bildet etwas Ferridcyankalium; folglich kann alsdann das noch frei vorhandene Jod kein genaues Maass abgeben für das vorhandene Zink. Findet dagegen, wie oben angegeben, die Reaction in saurer essigsaurer Lösung Statt, so kann man sich, wie es oben geschehen, denken, dass essigsaures Kali und freie Ferrocyanwasserstoffsäure auftreten, auf welche letztere das Jod so gut wie nicht wirkt. Aus diesem Grunde stellt alsdann in der That das frei gewordene Jod ein ziemlich genaues Maass dar für das vorhandene Zink.

*) Dingler's polyt. Journ. 148. 115.

Man verfahre somit also:

Das Erz wird wie in 1. a. mit Königswasser behandelt, und der grösste Theil der freien Säure durch Abdampfen entfernt; man neutralisirt alsdann fast mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus, dem man ein wenig essigsaures Natron zugesetzt hat. Die Lösung ist eisenfrei, sie enthält alles Zink aber — sofern dies vorhanden war — auch alles Mangan, und bei Anwesenheit von diesem ist das Verfahren nicht anwendbar.

Die nach Angabe bereitete Zinklösung versetzt man mit Ferridcyankalium in geringem Ueberschuss, bis eine Probe der klar abgesetzten Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag gibt. Man fügt jetzt Jodkalium in genügender Menge zu. Es bildet sich in Folge des frei gewordenen Jods eine braune Lösung, in welcher der weisse Niederschlag von Ferrocyanzink suspendirt ist.

Man bestimmt nunmehr das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.) und bringt für je 1 Aeq. 3 Aeq. Zink in Rechnung. — Die Resultate, welche C. Mohr erhielt, sind sehr befriedigend. Ganz ähnliche wurden auch in meinem Laboratorium erhalten. Die Methode ist nur anwendbar, wenn Zink das einzige Schwermetall in der essigsauren Lösung ist, namentlich darf dieselbe — wie bereits erwähnt — kein Mangan enthalten.

19. Analyse des Roheisens, Stahls und Schmiedeeisens.

§. 249.

Das Roheisen, eines der wichtigsten Producte der Hütten-Industrie, enthält eine ganze Reihe von Elementen, welche dem Eisen in grösserer oder kleinerer Menge beigemengt oder damit verbunden sind. Kennt man auch den Einfluss, welchen die verschiedenen Beimengungen auf die Beschaffenheit des Roheisens ausüben, noch nicht in jeder Hinsicht völlig genau, so ist doch die Thatsache, dass sie darauf bedeutend influiren, ausser allem Zweifel.

Die Analyse des Roheisens ist eine der schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie. Folgende Körper sind es, auf welche Rücksicht genommen werden muss:

Eisen, Kohlenstoff, mit dem Eisen verbundener, Kohlenstoff als Graphit, Stickstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Titan, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Vanadium.

In der Regel werden nur die gesperrt gedruckten Elemente quantitativ bestimmt. — In derselben Art, wie die Analyse des Roheisens, wird die des Stahls und Schmiedeeisens vorgenommen.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs.

a. *Gesammter Kohlenstoff.*

Von den verschiedenen in älterer und neuerer Zeit in Vorschlag gekommenen Methoden, den Gesammtkohlenstoff im Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen zu bestimmen, liefern nur diejenigen unter allen Umständen genaue Resultate, bei denen schliesslich der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt und als solche gewogen wird, — alle die dagegen müssen von vorn herein als weniger zuverlässig betrachtet werden, welche einen bei einem oder dem anderen Auflösungsprocess erhaltenen kohligen Rückstand wägen, das Unverbrennliche darin bestimmen und den Kohlenstoff aus der Differenz finden lassen, und zwar einfach deshalb, weil das Verbrennliche in diesen Rückständen in der Regel kein reiner Kohlenstoff ist. — Die im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind daher Methoden der ersten Art; sie unterscheiden sich von einander theils dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs entweder mit einem bei geeignetem Auflösen des Eisens gewonnenen, allen Kohlenstoff enthaltenden Rückstand, oder geradezu mit mechanisch zerkleinertem Eisen vorgenommen wird, — theils dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt wird.

α. Methode von W. Weyl*).

Dieses erst vor Kurzem veröffentlichte empfehlenswerthe Verfahren gewährt den grossen Vortheil, dass man nicht genöthigt ist, das Eisen zu zerkleinern, bei welcher Operation es bekanntlich sehr leicht verunreinigt wird. Die Lösung geschieht mit Hülfe eines schwachen galvanischen Stromes unter Anwendung eines Bunsen'schen Elementes, indem man das zu analysirende Eisenstück als positive Elektrode in verdünnte Salzsäure eintauchen lässt. Das Eisen löst sich unter Zurücklassung des Kohlenstoffs, und ohne dass sich von ihm aus Gas entwickelt, als Chlorür auf, während der Wasserstoff von der gegenüberstehenden negativen Elektrode aus entweicht. Bei Anwendung eines starken Stromes würde der Zweck nicht erreicht werden, denn unter dem Einflusse eines solchen wird das Eisen leicht passiv; es entwickelt sich in diesem Falle von ihm aus Chlor, welches oxydirend auf die schon ausgeschiedene Kohle wirkt, auch mit ihr direct eine Verbindung eingeht, welche, analog der Salzsäure, durch den galvanischen Strom sich zerlegt und an dem negativen Pole Kohlenstoff abscheidet wie diese Wasserstoff. Man erkennt, dass in beiden Fällen Verlust an Kohlenstoff stattfindet, und zwar im ersten in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure, im zweiten als Kohlenwasserstoff, der sich aus dem an der negativen Elektrode gleichzeitig ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff bilden kann.

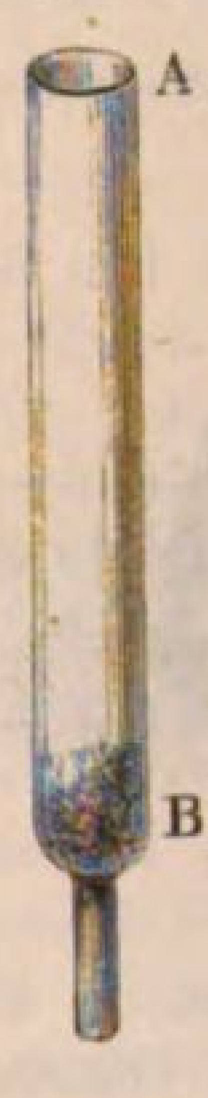
*) Pogg. Annal. 114. 507.

Man wähle ein Eisenstück von etwa 10 bis 15 Grm., befestige es mittelst einer Pincette mit Platinspitzen, tauche es in die verdünnte Salzsäure nur so weit ein, dass die Berührungsstellen zwischen Pincette und Eisen nicht von der Säure benetzt werden (weil sonst durch die zwischen den Platinspitzen und dem Eisen ausgeschiedene Kohle der ganze Lösungsprocess sehr bald gestört würde), verbinde die Pincette mit dem Draht des positiven Poles, tauche das an dem Draht des negativen Poles befestigte Platinblech ebenfalls in die Säure und regulire die Stärke des Stromes durch gegenseitige Entfernung der Elektroden von einander so, dass nur Eisenchlorür, nie Chlorid entsteht. Die Bildung des letzteren erkennt man sofort an der gelblichen Färbung der von dem Eisenstücke herabsinkenden Fäden von concentrirter Eisenlösung. Das Eisenstück verändert sich im äusseren Ansehen bei dem Lösungsprocesse wenig, indem die Kohle in einer der des Eisenstückes gleichenden Form zurückbleibt. Sobald der eingetauchte Theil des Eisens sich gelöst hat (etwa nach 12 Stunden), unterbricht man die Operation, trennt das ungelöste compacte Eisenstück von der anhängenden Kohle, wägt es nach dem Trocknen zurück und findet so die Menge des aufgelösten Eisens. Die Kohle sammelt man auf einem Asbestfilter *), trocknet sie in einem Luftstrome, mengt sie mit Kupferoxyd und verbrennt die Kohle unter Mitanwendung eines Sauerstoffstromes zu Kohlensäure, vergl. §. 178. — Resultate gut.

β. Methode von Berzelius (etwas modificirt).

Man übergiesst etwa 5 Grm. des mässig zerkleinerten Roheisens mit einer concentrirten, möglichst säurefreien Kupferchloridlösung und lässt unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen **). Sobald das Ungelöste aus einer zerdrückbaren Masse von Kupfer und ausgeschiedenem Kohlenstoff etc. besteht, setzt man Salzsäure, nöthigenfalls auch noch Kupferchlorid zu und digerirt, bis alles Kupfer zu Kupferchlorür gelöst ist. Man filtrirt durch eine Röhre, wie sie Fig. 179 darstellt. Der verengte Theil ist mit Platinschwamm oder im feuchten Luftstrome ausgeglühtem Asbest lose verstopft. Nach gutem Auswaschen trocknet man scharf und behandelt den ganzen Inhalt des Rohrs entweder nach §. 176 oder nach §. 178. Nach Entleerung der Filtrirröhre spült man sie mit etwas chromsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd aus. Beabsichtigt man im Sauerstoffstrom in einem Schiffchen zu verbrennen, um den Verbrennungsrückstand weiter untersuchen zu können, so spült man mit Quecksilberoxyd nach.

Fig. 179.



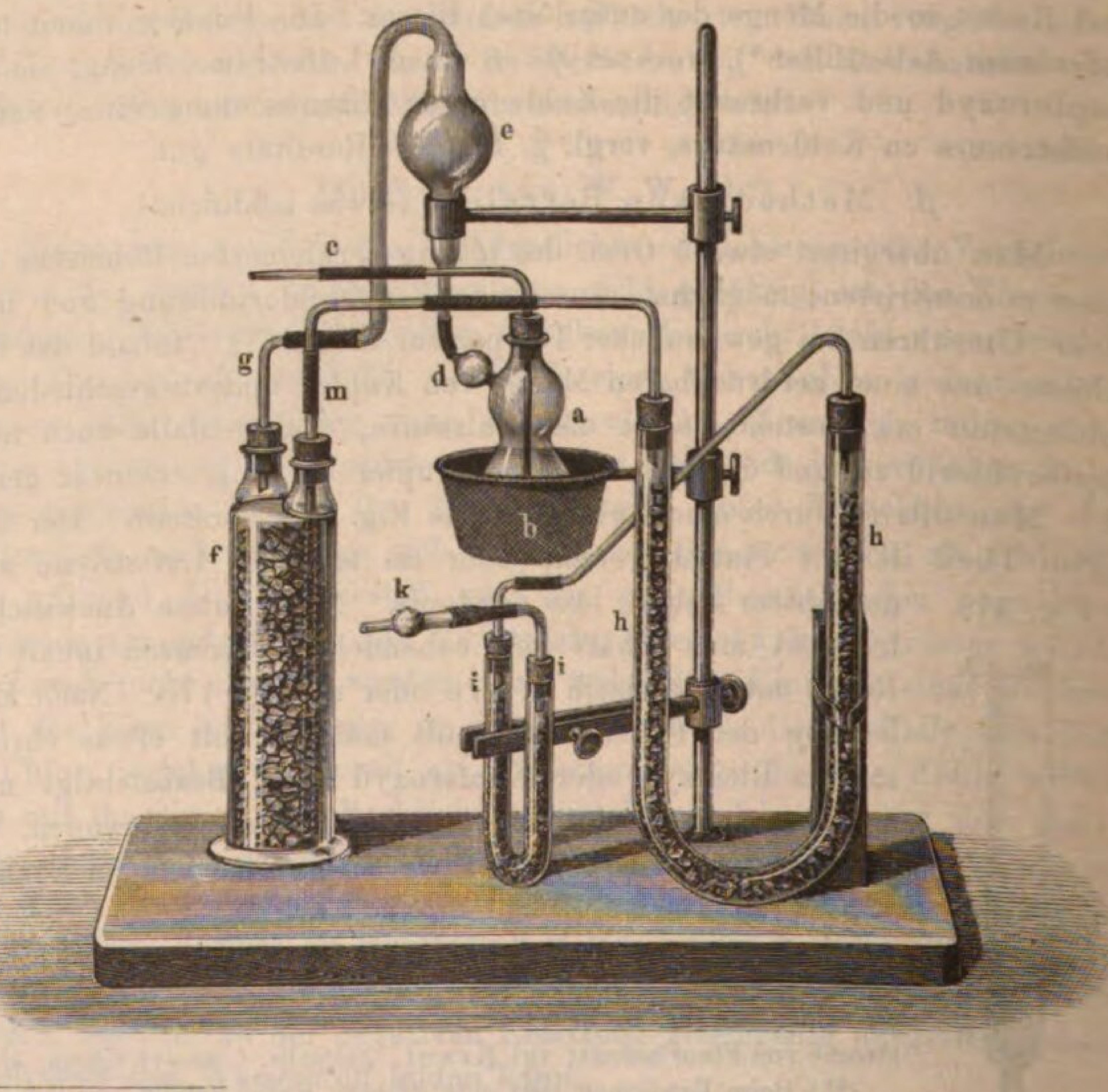
*) Die Vorsicht erfordert es, dass man den zu diesem Zwecke dienenden Asbest vor dem Gebrauche durch Glühen im feuchten Luftstrome von Fluor befreit; vgl. Kraut, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 34.

**) Beim Erwärmen tritt eine geringe Entwickelung von Gas ein, und da das so entwickelte eine geringe Beimischung von Kohlenwasserstoff hat, so muss Erwärmung vermieden werden. Vergl. Hahn, Annal. d. Chem. u. Pharm. 129. 76.

γ. Methode von Ullgren*).

Man behandelt etwa 2 Grm. Roheisen in Gestalt von Bohrspänen, wenn es grau ist, oder von grobem Pulver, wenn es weiss ist, in einem kleinen Becherglase bei gelinder Wärme und unter Umrühren mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfervitriol in 50 Grm. Wasser. Sobald das Eisen aufgelöst ist, lässt man absitzen und giesst die klare Lösung ab, ohne dass Kohle folgt; den Rest, sowohl den flüssigen, als den festen, giesst man in den Kolben *a* (Fig. 180), das Hängengebliebene wird in diesen abgespritzt, doch mit der geringsten Wassermenge, so dass die Flüssigkeit 25 CC. nicht übersteigt. In den Kolben giesst man jetzt 40 CC. (oder verhältnissmässig etwas mehr, falls man mehr Waschwasser anwenden müsste) concentrirte Schwefelsäure. Nachdem die Mischung erkaltet ist, setzt man 8 Grm. Chromsäure**) hinzu und verbindet den Kolben mit dem zum Auffangen der Kohlensäure bestimmten Apparate. Die Kohlensäure, aus der Oxydation des Kohlenstoffs durch die Chromsäure hervor-

Fig. 180.



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 59; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 430.

**) Ullgren wählte aus dem Grunde Chromsäure statt der von den Gebrüdern Rogers und später von Brunner empfohlenen Mischung von saurem chromsaurem

gehend, entspricht der Gesammtmenge des Kohlenstoffs. Der Apparat ist in Fig. 180 dargestellt. Der Kochkolben *a* fasst 150 CC., er steht in dem Drahtkorbe *b*; *c* ist während der Operation durch einen eingeschobenen Glasstab geschlossen, beim Durchsaugen wird derselbe mit einem Kalirohr vertauscht. *e* ist mit dem oben an der Seite des Kolbens angelötheten, in der Mitte kugelig aufgeblasenen Rohre *d* verbunden, es dient zum Condensiren des grössten Theiles des Wasserdampfes, seine Kugel muss 70 bis 80 CC. fassen. Der Cylinder *f* fasst $^1/_4$ Liter und enthält mit Schwefelsäure benetzten und damit bis zum Entweichen allen Chlorwasserstoffs und Fluorwasserstoffs (aus dem Silicate beigemengten Chlorüren und Fluorüren stammend) erhitzten Bimsstein. Die in den Cylinder führende Röhre *g* mündet dicht unter dem Stopfen, die ausführende *m* dagegen reicht fast bis auf den Boden. *h* enthält Chlorcalcium und ist 0,6 Meter lang, *i* ist die gewogene, zum grössten Theil mit Kali-Bimsstein*), am Ende mit Chlorcalcium gefüllte Absorptionsröhre. Sie ist während der Operation mit einem kleinen schützenden Kalirohr *k* verbunden.

Nachdem Alles vorgerichtet, erhitzt man den Kochkolben allmählich, bis sich eine so lebhafte Gasentwickelung einstellt, dass die Masse überzusteigen droht. Man erhält nun die Temperatur auf demselben Punkte, so lange die Gasentwickelung gleich lebhaft fortfährt; sobald sie aber abnimmt, erhöht man die Temperatur wieder, so dass im Kühlrohre *e* weisse Dämpfe aufzusteigen beginnen, worauf man bei so regulirtem Wärmegrade die Auflösung fortsetzt, bis die Gasentwickelung nur noch schwach ist. Nun verbindet man *k* mit einem Aspirator und öffnet dessen Hahn ein wenig, ehe man *c* (welches zuvor in dem Stopfen heruntergedreht wird, so dass es in die Flüssigkeit eintaucht) mit dem Kalirohre verbindet. Darauf wird der Hahn des Aspirators etwas mehr geöffnet. Nachdem 5 bis 6 Liter Wasser ausgeflossen sind, und zwar in der Schnelligkeit, dass in der Secunde etwa zwei Luftblasen durch die Flüssigkeit in *a* dringen, ist alle Kohlensäure zum Absorptionsrohre geführt. Nach dem Erkalten wägt man dasselbe, schaltet es aber der Sicherheit halber nochmals an seinen Platz, saugt neuerdings Luft durch und beobachtet, ob keine Gewichtszunahme mehr stattfindet.

Kali und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, weil man hierdurch die lästige, die Oxydation beeinträchtigende und die Erkennung ihrer Beendigung hindernde Bildung von wasserfreiem schwefelsaurem Chromoxyd-Kali umgeht, welches sich bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als grünes schlammiges Pulver absetzt und in Wasser, Säuren und Alkalien fast unlöslich ist.

*) Der kalihaltige Bimsstein (Kali-Bimsstein) wird erhalten, indem man 1 Thl. Kalihydrat in 3 bis 4 Thln. Wasser auflöst, die Lösung in einem eisernen Gefässe erwärmt und unter fortwährendem Erhitzen (etwas über 100° C.) so viel zu kleinen Körnern gestossenen Bimsstein einrührt, dass das Gemenge eine beinahe trockene Masse bildet. Man füllt dieselbe noch heiss in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen und schüttelt sie darin um, bis sie so weit erkaltet ist, dass die Körner nicht mehr aneinander kleben bleiben. Die Kohlensäure wird von dem Kali-Bimsstein sehr schnell und vollständig (nach Ullgren rascher als von Natronkalk) absorbirt.

δ. Methode von Regnault.

Soll der Kohlenstoff im Roheisen etc. unmittelbar verbrannt werden, so muss man letzteres zuvor aufs Feinste pulvern. Es geschieht dies bei harten Sorten durch Zerschlagen auf dem Amboss, Zerstossen im Stahlmörser (S. 46, Fig. 24) und Sieben durch ein Blechsiebchen mit ganz feinen Löchern; bei weichen Eisensorten durch Feilen mit einer sehr gut gehärteten Feile. Lässt sich ein Eisen auf eine oder die andere Art nicht ganz fein pulvern, so ist die Methode δ. nicht anwendbar.

Regnault, welcher die directe Verbrennung des kohlehaltigen Eisens zuerst anwandte, und Bromeis*) wenden zum Verbrennen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chlorsaurem Kali an, — Kudernatsch**), welcher dabei geringe Chlorentwickelung wahrnahm, zieht reines Kupferoxyd vor, — H. Rose empfiehlt Mengen mit Kupferoxyd und Glühen im Sauerstoffstrom (§. 178. a.), — Wöhler wendet die Methode §. 178. b. (Verbrennen des im Schiffchen liegenden Roheisens im Sauerstoffstrom) an, — Mayer empfiehlt die Anwendung des mit saurem chromsaurem Kali gemengten chromsauren Bleioxyds (§. 176.). Obgleich die Wasserbestimmung wegfällt, bringe man zur Aufnahme etwaiger Feuchtigkeit doch ein Chlorcalciumrohr zwischen das Verbrennungsrohr und den Kaliapparat.

b. *Bestimmung des Graphits.*

Man behandelt eine neue Portion Roheisen mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme, bis keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Lösung durch im feuchten Luftstrom ausgeglühten Asbest oder durch Platinschwamm (vergl. a. β.), wäscht das Ungelöste erst mit kochendem Wasser, dann mit Kalilauge, mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus (Max Buchner***), trocknet und verbrennt nach §. 176 oder 178. Ein directes Wägen ist weniger zu empfehlen, da dem Graphit meist Silicium beigemengt ist. — Zieht man den in b. erhaltenen Graphit von dem nach a. bestimmten Gesammtkohlenstoff ab, so ergibt sich der gebundene Kohlenstoff.

2. Bestimmung des Schwefels.

Die sicherste Methode, den Schwefel im Roheisen zu bestimmen, ist die folgende. Man bringt etwa 10 Grm. möglichst zerkleinertes Roheisen in den Kolben *a* (Fig. 181), setzt den Korkstopfen†) auf, welcher einerseits das Trichterrohr *dc*, das bei *i* durch eine kleine Quecksilbersäule gesperrt ist, andererseits das Gasentwickelungsrohr *f* enthält, verbindet letzteres

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 242.

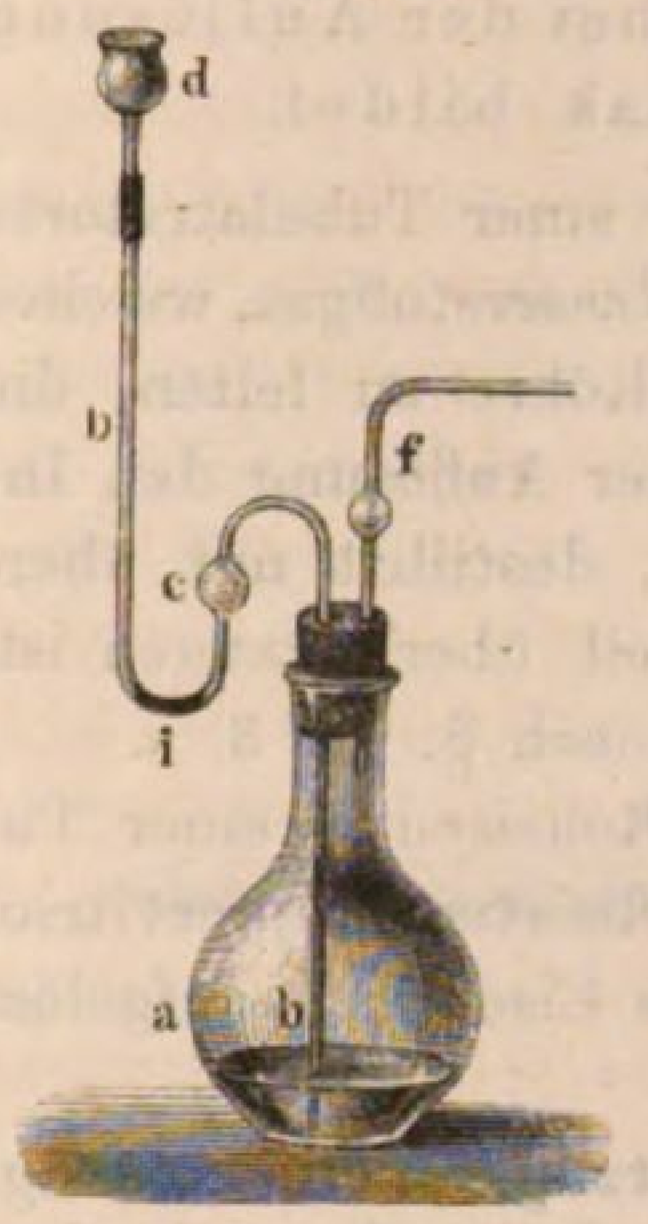
**) Journ. f. prakt. Chem. 40. 499.

***) Journ. f. prakt. Chem. 72, 364.

†) Durch Kautschukstopfen kann leicht etwas Schwefel in den Rückstand kommen, — die Kautschukverbindungen sind von entschwefeltem Kautschuk herzustellen.

mit zwei U-förmigen Röhren, welche starke alkalische Bleilösung enthalten, füllt den Trichter von *d* mit Salzsäure und saugt an dem Ausgangsende des zweiten U-förmigen Rohres, auf dem ein kurzes Glasröhrchen eingesetzt ist, mittelst eines Kautschukschlauches, so dass die Säure in den Kolben gelangt. Man erhitzt den Kolben, saugt von Zeit zu Zeit auf die beschriebene Art weitere Salzsäure in denselben, und fährt so fort bis zur vollständigen Lösung des Eisens, dann verbindet man das Ausgangsende des zweiten U-förmigen Rohres mit einem Aspirator und saugt längere Zeit Luft durch den Apparat. Das auf einem kleinen Filterchen gesammelte Schwefelblei schmelzt man vorsichtig mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Fig. 181.



Der Sicherheit wegen prüft man auch die durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreite Eisenchlorürlösung mit Chlorbaryum, wie man denn auch den ungelösten Rückstand mit kohlensaurem Natron und Salpeter schmelzt und den wässerigen Auszug der Schmelze auf Schwefelsäure prüft. In der Regel findet man in dem Rückstande keinen Schwefel mehr. Erhält man aber hier noch etwas schwefelsauren Baryt, so kann man denselben auf demselben Filter sammeln, welches den aus dem Schwefelblei erhaltenen aufgenommen hat.

Minder genaue Resultate werden erhalten, namentlich bei schwefelarmen Eisensorten, wenn man die durch Königswasser oder durch Brom bei Gegenwart von Wasser erzeugte Eisenlösung nach dem Verdampfen des Säure- oder Bromüberschusses direct mit Chlorbaryum fällt*).

3. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff kommt im Roheisen (Stahl und Stabeisen), wie sich aus den Versuchen von Bouis, von Boussingault, von Fremy und von Ullgren ergibt**), in zweierlei Zuständen vor. Ein Theil bildet, wenn das Eisen in Salzsäure gelöst wird, unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs Ammoniak, ein anderer bleibt in dem dabei ungelöst bleibenden kohligen Rückstande. Die Methoden, welche ich nachstehend zur Bestimmung des Stickstoffs in jenem und diesem Zustande mittheile, entnehme ich den Abhandlungen von Ullgren***), den neuesten, welche über

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 46 und 438.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.

***) Annal. der Chem. u. Pharm. 124. 70. und 125. 40; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.

diesen Gegenstand erschienen sind, zumal darin auf verschiedene wichtige Punkte aufmerksam gemacht ist, welche früher unbeachtet geblieben waren.

a. Bestimmung des Stickstoffs, der bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure Ammoniak bildet.

α. Man löst das Eisen in einem Kolben oder einer Tubulatretorte in Salzsäure auf, mit der Vorsicht, das entweichende Wasserstoffgas, welches etwas Ammoniak fortführt, durch eine U-förmige Röhre zu leiten, die etwas verdünnte Salzsäure enthält, vereinigt nach der Auflösung den Inhalt des U-förmigen Rohres mit dem des Kolbens, destillirt mit überschüssigem Kalkhydrat, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, und bestimmt überhaupt das entwichene Ammoniak nach §. 99. 3. a.

β. Man behandelt etwa 2 Grm. zerkleinertes Roheisen in einer Tubulatretorte mit einer Auflösung von 10 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol und 6 Grm. geschmolzenem Kochsalz. Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, fügt man Kalkmilch zu und verfährt wie in *α*.

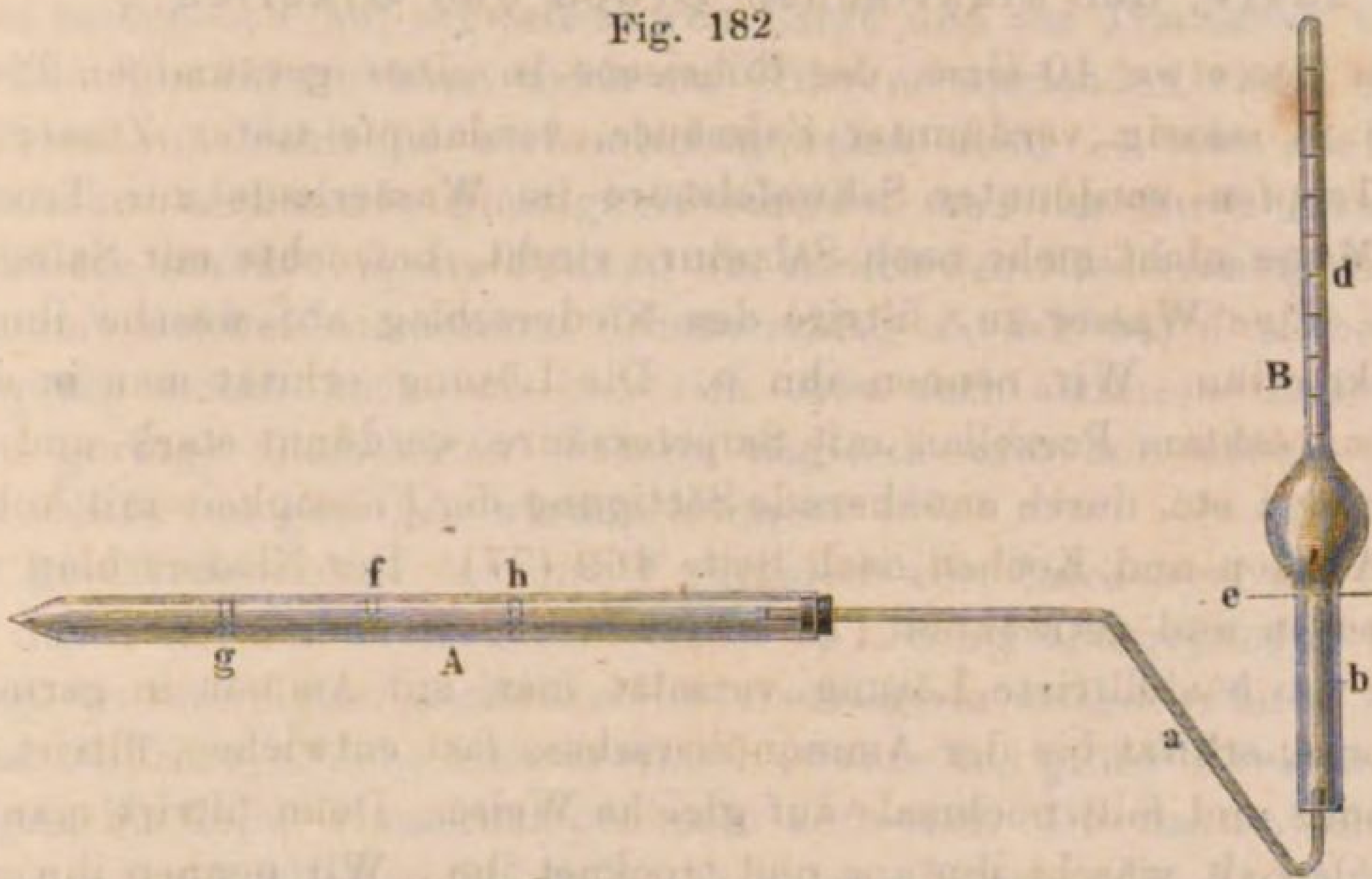
Ullgren gibt der letzteren Methode den Vorzug. Vernachlässigt man bei dem Verfahren *α* — wie dies früher geschah — das mit dem Wasserstoff fortgeführte Ammoniak, so verliert man etwa $^1/_5$ bis $^1/_6$ des Ganzen.

b. Bestimmung des Stickstoffs, der beim Auflösen des Eisens in dem kohligen Rückstande bleibt.

Verbrennt man den beim Auflösen des Eisens in Salzsäure gebliebenen kohligen Rückstand mit Natronkalk nach §. 186, wie Boussingault dies empfohlen hat, so erhält man nach Ullgren unbefriedigende Resultate, weil die Graphitkohle einer zu hohen Temperatur bedarf, um auf Kosten des Wassers im Natronhydrat oxydirt zu werden, einer Temperatur, welche weit über derjenigen liegt, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen kann. Man ist aus diesem Grunde genöthigt, den Stickstoff als Gas abzuscheiden. Ullgren wendet zur Verbrennung schwefelsaures Quecksilberoxyd an und bedient sich dabei des in Fig. 182 dargestellten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Verbrennungsröhre von 30 Centimeter Länge; sie wird bis *g* mit etwa 12 Grm. Magnesit oder doppelt-kohlensaurem Natron gefüllt; bei *g* wird ein Asbestpfropf eingeschoben, *g* bis *f* enthält die Mischung von etwa 0,1 Grm. kohligen bei 130° getrockneten Rückstandes mit etwa 3,5 bis 4 Grm. von Oxydulsalz möglichst freiem schwefelsaurem Quecksilberoxyd sammt der kleinen Menge des letzteren Salzes, welche zum Nachspülen des Achatmischungsmörsers gedient hat; dann folgt ein Asbestpfropfen, nach diesem eine 2 Zoll lange Schicht grobes Bimssteinpulver (*f* bis *h*), welches man mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und etwas Wasser gemengt und dann wieder getrocknet hat. Nun wird wieder ein Asbestpfropf eingeschoben. Der vordere Theil der Röhre wird mit Bimssteinstücken gefüllt, welche man mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali gekocht

und damit hat erkalten lassen. Nach dem Abtropfen bringt man sie noch feucht in die Röhre. Sie dienen zur Absorption der schwefligen Säure und bewirken dieselbe leicht und rasch. Mit dem Verbrennungsrohre *A*

Fig. 182



ist die Gasleitungsröhre *a* verbunden, welche in eine (auf der Zeichnung nicht dargestellte) Quecksilberwanne reicht, in der sich auch das Absorptions- und Messrohr *B* umgestürzt findet. Der engere Theil desselben ist in 20 CC. eingetheilt und gestattet Ablesung oder Schätzung von $^1/_{10}$ CC. Die Kugel *c* fasst etwa 40, der untere Theil 20 bis 30 CC. In dem erst ganz mit Quecksilber gefüllten Rohre lässt man zunächst aus 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser bereitete Kalilauge aufsteigen, so dass die Kugel *c* bis auf etwa 10 CC. gefüllt ist, dann 15 CC. einer gesättigten klaren Lösung von Gerbsäure. Der Stand des Quecksilbers ist somit etwa bei *e*. Nachdem der Apparat vorgerichtet und das Verbrennungsrohr an den zu erhitzenden Stellen mit dünnem Blech umgeben ist, treibt man nach gewohnter Art durch Erhitzung der einen Hälfte des kohlensauren Salzes im hinteren Röhrenende die Luft aus der Röhre aus, schiebt dann die aufwärts gebogene Spitze von *a* unter *B*, erwärmt den Theil *gf* der Röhre erst gelinde, um etwa abgesetzte Feuchtigkeit zu entfernen, dann erhitzt man den mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd imprägnirten, zwischen *f* und *h* befindlichen Bimsstein*) und, wenn dieser glüht, die Mischung schnell zu starkem Erglühen. Man fährt fort zu erhitzen, bis die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeitssäule im Messrohre nicht mehr sinkt. Dann erwärmt man den Rest des kohlensauren Salzes. Sobald die Röhren mit reinem kohlensaurem Gase gefüllt sind, bleibt die Flüssigkeitssäule in *B* auf derselben Höhe. Man bringt nun *B* in eine Wasserwanne, lässt Quecksilber und Lauge ausfliessen, misst das Stickgas unter den erforderlichen Ablesungen das Barometers und Thermometers und berechnet aus dem Volum das Gewicht.

*) Durch Anwendung dieser Bimssteinschicht wird der sonst möglichen Entwickelung von Kohlenoxydgas vorgebeugt.

4. Bestimmung der Gesammtmenge des Siliciums, des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, der Thonerde, der Titansäure, der alkalischen Erden und Alkalien*).

Man löse etwa 10 Grm. des Roheisens in einer geräumigen Platinschale**) in mässig verdünnter Salzsäure, verdampfe unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne, bis die Masse nicht mehr nach Salzsäure riecht, befeuchte mit Salzsäure, erwärme, füge Wasser zu, filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus und trockne ihn. Wir nennen ihn *a*. Die Lösung erhitzt man in einer Schale von echtem Porzellan mit Salpetersäure, verdünnt stark und fällt das Eisenoxyd etc. durch annähernde Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon und Kochen nach Seite 469 (77). Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Er heisse *b*.

Die von *b* abfiltrirte Lösung versetzt man mit Ammon in geringem Ueberschuss, erhitzt bis der Ammonüberschuss fast entwichen, filtrirt, löst in Salzsäure und fällt nochmals auf gleiche Weise. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Wir nennen ihn *c*.

Die von *c* abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Porzellanschale, bringt sie in einen Kolben, fügt Ammon und Schwefelammonium zu und verfährt überhaupt nach S. 218 c. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag *d* ab, wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, breitet das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, übergiesst ihn darin mit Essigsäure, verstopft und bewahrt einstweilen auf.

Die von *d* abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, verjagt die Ammonsalze bei möglichst niederer Temperatur und bestimmt im Rückstande die alkalischen Erden und Alkalien nach der Seite 689 angegebenen Methode ***).

Man schreitet nun zur weiteren Untersuchung der Niederschläge *a* bis *d*.

Der Rückstand *a* enthält die Summe der in Salzsäure unlöslichen oder schwerlöslichen Körper. Ausser Kohle und Kieselsäure kann darin Phosphoreisen, Chromeisen, Vanadineisen, Arseneisen, Kohleneisen, Silicium, Molybdän etc. vorhanden sein, wie sich endlich hier auch die im Eisen vorhandene Schlacke in mehr oder weniger verändertem Zustande findet. Auch Titansäure und schwefelsaurer Baryt können im dem Rückstande enthalten sein. Man schmelzt ihn mit kohlensaurem Natron-Kali unter

*) Vergl. Lippert, Beiträge zur Analyse des Roheisens, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 39.

**) Löst man in Glas oder Porzellan, so kann man die Bestimmungen des Siliciums und Aluminiums nicht als völlig genau betrachten.

***) Dass die Bestimmung der Alkalien nur Werth hat, wenn man sich mit Sicherheit überzeugt hat, dass das verwandte oxalsaure und phosphorsaure Ammon frei von fixen Alkalien sind, versteht sich von selbst.

Zusatz von etwas Salpeter, scheidet die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wie üblich, ab, wägt sie und prüft sie dann auf ihre Reinheit (vgl. S. 372), wobei namentlich auf schwefelsauren Baryt und auf Titansäure zu achten ist. Die Kieselsäure kann theils aus Silicium entstanden, theils als solche in Form von Schlacke vorhanden gewesen sein. — Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das durch Ammon Ausscheidbare durch doppelte Fällung ab, filtrirt den Niederschlag *c'* ab, fällt dann mit Schwefelammonium (Niederschlag *d'*, der wie *d* zu behandeln) und prüft endlich noch, ob hier sich etwa auch alkalische Erden finden, deren geringe Quantitäten alsdann zugleich mit den etwas grösseren oben erhaltenen gewogen werden können.

Die Niederschläge *b*, *c* und *c'* enthalten alles Eisenoxyd, alle Thonerde und den Theil der Titansäure, welcher in Lösung übergegangen ist. Man bringt die vereinigten geglühten Niederschläge in mehrere Platin- oder Porzellanschiffchen, schiebt diese in eine Glasröhre und glüht in reinem Wasserstoffgas, bis keine Wasserdämpfe mehr auftreten. Die das reducirte Eisen enthaltenden Schiffchen behandelt man zur Lösung des Eisens mit ganz verdünnter Salpetersäure [Seite 472 (85)], bringt die Lösung auf 1000 CC. und bestimmt in einer abgemessenen Menge das Eisen durch Fällung der oxydirten Lösung mit Ammon*). Den in der sehr verdünnten Salpetersäure unlöslichen Rückstand schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, nimmt mit kaltem Wasser auf, filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure, welche der oben gefundenen zuzurechnen ist, ab, leitet Schwefelwasserstoff ein, versucht etwa anwesende Titansäure unter Einleiten von Kohlensäure durch Kochen zu fällen, schlägt aus dem Filtrat oder der klar gebliebenen Lösung nach Kochen mit Salpetersäure die Thonerde durch Ammon nieder und trennt sie von einer etwa noch anwesenden geringen Menge Eisenoxyd nach der Seite 693 (Niederschlag II) angegebenen Methode. Man hat, wie dort so auch hier, auf Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, auf dass man durch einen Phosphorsäuregehalt der Thonerde deren Gewicht nicht zu hoch finde. Wäre Chrom zugegen, so würde man dessen Oxyd ebenfalls in diesem Niederschlage abzuscheiden und zu bestimmen haben.

Die Niederschläge *d* und *d'* haben an die Essigsäure ihren Gehalt an Schwefelmangan nahezu vollständig abgegeben. Man filtrirt die Lösung ab, suspendirt den ungelösten Rückstand in Schwefelwasserstoffwasser und fügt etwas Salzsäure zu. Hierdurch werden, unter Zurücklassung von Schwefelkupfer (welches hier nicht bestimmt wird), Schwefelnickel und Schwefelkobalt, das Schwefelzink und etwa zurückgebliebenes Schwefelmangan gelöst. Man verdampft die salzsaure Lösung bis zu starker Concentration, kocht mit überschüssiger Natronlauge, fällt aus der Lösung

*) Das Eisen in einer besonders abgewogenen kleineren Menge zu bestimmen, ist nur anzurathen, wenn das der Untersuchung unterliegende Eisen ganz gleichmässig ist.

etwaiges Zink durch Schwefelwasserstoff, während man etwa ausgeschiedenes Manganoxyduloxydhydrat in Salzsäure löst, die Lösung zu der essigsauren Lösung fügt und in den vereinigten das Mangan bestimmt. — Das Filter, welches Schwefelkupfer, Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, äschert man ein, löst in Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt in dem so von Kupfer befreiten Filtrate Nickel und Kobalt.

5. Bestimmung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe und des Phosphors.

Man behandelt etwa 10 Grm. des möglichst zerkleinerten Roheisens mit einem vorher erhitzten Gemisch von 1 Vol. reiner und starker Salpetersäure und 3 Vol. reiner und starker Salzsäure in einem sehr geräumigen, langhalsigen, schiefliegenden Kolben in mässiger Wärme. Wenn keine sichtbare Einwirkung mehr erfolgt, giesst man die Lösung ab und behandelt den ungelöst gebliebenen Rückstand mit einer neuen Portion Königswasser*). Die Lösungen vereinigt man, verdünnt sie stark und behandelt sie in einem grossen Kolben zuerst kalt, dann bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Es ist dabei zu bemerken, dass die Flüssigkeit in der Regel durch gelöste organische Substanzen bräunlich gefärbt bleibt, auch wenn alles Eisenchlorid in Chlorür übergeführt ist. Nach vierundzwanzigstündigem Absetzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit filtrirt man den Niederschlag, welcher der Hauptsache nach aus Schwefel besteht, ab, trocknet ihn und extrahirt ihn mit warmem Schwefelkohlenstoff. Es bleibt gewöhnlich ein kleiner schwarzer Rückstand, der öfter neben Schwefelkupfer etwas Schwefelarsen und Schwefelantimon enthält. Man trennt diese oder überhaupt die vorhandenen Metalle der fünften und sechsten Gruppe nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Das vom Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Filtrat befreit man durch Hindurchleiten von Kohlensäure von Schwefelwasserstoff, setzt etwas reines Eisenchlorid zu, neutralisirt die Lösung fast mit reinem kohlensaurem Natron und fällt in verstopftem Kolben mit kohlensaurem Baryt. Den alle (durch Oxydation von Phosphorverbindungen entstandene) Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag behandelt man mit Salzsäure, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, fällt im eingeengten Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdänlösung und bestimmt sie nach S. 333 β.

Den in Königswasser unlöslichen Rückstand schmelzt man, da ein Theil des Phosphoreisens der Oxydation durch Königswasser sich entzogen

*) Anstatt des Königswassers kann man auch Brom bei Gegenwart von Wasser anwenden. Die Auflösung geht, wenn man Brom im Ueberschuss anwendet und bei 20° bis 30° digerirt, rasch, am Anfange fast stürmisch, von Statten. Gegen Ende unterstützt man die Einwirkung durch die Wärme des Wasserbades (J. Nicklès). Ich rathe jedenfalls, bei Anwendung dieser Methode den Rückstand noch mit etwas Königswasser zu behandeln.

haben könnte, mit kohlensaurem Natron und Salpeter und prüft die wässerige Lösung der Schmelze ebenfalls auf Phosphorsäure.

6. Bestimmung der im Roheisen enthaltenen Schlacke.

Zur Bestimmung der im Roheisen in kleiner oder in grösserer Menge enthaltenen Schlacke löst man am besten eine nicht zu geringe Menge Eisen nach der oben, Seite 818, angegebenen Methode mit Hülfe des galvanischen Stromes in sehr verdünnter Salzsäure. Die Schlacke wird hierbei nicht zersetzt und bleibt somit in dem vom ungelösten Eisen zu trennenden kohligen Rückstande. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, glüht bis alle Kohle verbrannt ist, kocht mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, um die beigemischte Kieselsäure zu entfernen, glüht den Rückstand erst im Wasserstoffstrom, dann in einem Strome trockenen luftfreien Chlorgases, behandelt den Rückstand mit ein wenig verdünnter Salzsäure und dann nochmals mit kochender Lösung von kohlensaurem Natron, wäscht aus, trocknet und wägt. Genügt die Menge der Schlacke nicht zu einer Analyse, so bestimmt man darin den Kieselsäuregehalt und berechnet den Sauerstoff der mit der Kieselsäure verbundenen Basen aus dem annähernd bekannten Verhältnisse, welches zwischen dem Sauerstoff der Kieselsäure und dem der Basen in analogen Schlacken sich findet. Welcher Theil des Aluminiums, Calciums etc. im Eisen als Metall enthalten ist und welcher als Oxyd in der beigemischten Schlacke sich findet, bleibt — wenn die Menge der Schlacke zu einer wirklichen Analyse nicht hinreicht — unentschieden.

7. Sollte ein Eisen ausnahmsweise Vanadin enthalten, so kann man die Methode anwenden, welche Sefström für diesen Fall empfiehlt*).

Anhang zum Abschnitte II. des speciellen Theiles.

I. Bestimmung des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, des Rohrzuckers, Milchzuckers, Stärkemehls und Dextrins.

Da die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen bei der Analyse landwirthschaftlicher und technischer Producte, sowie bei der pharmaceutischer Präparate sehr häufig vorkommt, auch im Hinblick auf die Untersuchung diabetischen Harnes von Wichtigkeit ist, so

*) Pogg. Annal. 21. 47; — H. Rose's Handb. d. analyt. Chem. II. 764.

gebe ich einige der besten von den hierzu dienenden Methoden in diesem Anhange.

Sieht man von den rein physikalischen Verfahrungsweisen ab, welche sich entweder auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen, oder auf ihr Verhalten zum polarisirten Lichte gründen*), so bieten sich zur Bestimmung des Traubenzuckers und somit auch zu der der übrigen Verbindungen, welche sich in Traubenzucker überführen lassen, hauptsächlich zwei Methoden dar. Nur diese letzteren sollen hier betrachtet werden.

A. Methoden, welche auf der Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul beruhen**).

§. 250.

Erhitzt man eine Lösung, welche Kupfervitriol, neutrales weinsaures Kali und Natronlauge im richtigen Verhältnisse enthält, für sich, selbst bis zum völligen Kochen, so bleibt sie unverändert; erwärmt man sie dagegen nach Zusatz von Traubenzucker (oder Fruchtzucker), so scheidet sich Kupferoxydul aus. Die Menge des so reducirten Kupferoxyds entspricht der Menge des zugesetzten Traubenzuckers, und zwar reducirt 1 Aeq. des letzteren ($C_{12} H_{12} O_{12}$) = 180, 10 Aeq. Kupferoxyd = 397 (Fehling, C. Neubauer). Kennt man daher die Menge des reducirten Kupfers, so kennt man auch die des zugesetzten Traubenzuckers***).

Auf dieses Princip lassen sich zwei Methoden gründen. Man kann nämlich entweder zu einer Kupferlösung von bekanntem Gehalte gerade so viel Traubenzuckerlösung setzen, als erforderlich ist, um alles Oxyd zu reduciren; oder man kann die Kupferlösung im Ueberschuss anwenden und das abgeschiedene Oxydul bestimmen. Die erstere Methode ist die am häufigsten angewandte; zu der anderen nimmt man seine Zuflucht, wenn dunkelgefärbte Flüssigkeiten ein genaues Beobachten der vollendeten Ausscheidung erschweren.

*) Von neueren Abhandlungen über die optische Methode erwähne ich Listing (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 93.), — und Pohl (Chem. Centralbl. 1857. 1.). Sehr klar und fasslich ist dieselbe beschrieben und durch Abbildungen erläutert in Otto's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, fünfte Auflage, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1860 bis 1862, 2 Bd. S. 619 ff. Neue Tabellen über die Relation zwischen specifischem Gewichte und Zuckergehalt sind von Brix mitgetheilt worden (Chem. Centralbl. 1855. 267).

**) Vergl. Fehling, über die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkemehl mittelst Kupfervitriols, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72. S. 106, ferner Bd. 106. S. 75. und C. Neubauer, Archiv. d. Pharm. 2. Reihe, Bd. 72, S. 278.

***) In Betreff der bei dieser Reaction aus dem Zucker entstehenden Producte (Gummisäure und Gummi) vergl. Reichardt (Annal. d. Chem. u. Pharm. 127. 297).

1. Bestimmung des Traubenzuckers, sofern derselbe in reiner oder fast reiner wässeriger Lösung enthalten ist.

Erste Methode.

Erfordernisse.

a. *Kupferlösung*. Man löst genau 34,639 Grm. reinen krystallisirten, durch Zerreiben und Pressen von anhängender Feuchtigkeit völlig befreiten Kupfervitriol in etwa 200 CC. Wasser. Man löst ferner in einem anderen Gefässe 173 Grm. völlig reines krystallisirtes weinsteinsaures Natron-Kali in 480 CC. reiner Aetznatronlauge von 1,14 specif. Gewicht. Nun giesst man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die tief blaue, klare Flüssigkeit genau auf 1000 CC. Je 10 CC. dieser Lösung enthalten 0,34639 Grm. Kupfervitriol und entsprechen genau 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker. — Die Lösung bewahre man an einem kühlen dunklen Orte in gut geschlossenen, ganz gefüllten Gefässen auf, denn durch Lichteinwirkung oder Anziehen von Kohlensäure wird sie so verändert, dass sie beim Erhitzen für sich schon Kupferoxydul ausscheidet. Zusatz neuer Alkalilauge verhindert dies jedoch. Bevor man die Lösung gebraucht, erhitze man 10 CC. mit 40 CC. Wasser, beziehungsweise verdünnter Natronlauge, einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn sie hierbei unverändert bleibt und ganz und gar kein Oxydul ausscheidet, darf sie angewendet werden.

b. *Zuckerlösung*. Dieselbe muss so verdünnt werden, dass sie nicht mehr als $^1/_2$ Proc. Zucker enthält. Fände man daher bei einem ersten Versuche, dass die Concentration noch zu gross ist, so verdünnt man die Lösung mit einer bestimmten Menge Wasser und wiederholt den Versuch.

Ausführung.

Man bringt genau 10 CC. der Kupferlösung in eine kleine Kochflasche oder auch in eine Porzellanschale, fügt 40 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge, zu, erhitzt zum gelinden Sieden und lässt nun aus einer in $^1/_{10}$ CC. eingetheilten Bürette die Zuckerlösung langsam und portionenweise zufliessen. Die Flüssigkeit erscheint nach Zusatz der ersten Tropfen durch das in der blauen Lösung suspendirte Oxydulhydrat und Oxydul grünlichbraun; je mehr man zusetzt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab. Sobald der Niederschlag hochroth erscheint, nimmt man die Lampe weg, lässt den Niederschlag sich ein wenig setzen und stellt die Koch-

flasche auf weisses Papier. Arbeitet man in einer Porzellanschale, so neigt man dieselbe. Man kann so leicht die geringste blaugrüne Färbung wahrnehmen. Will man ganz sicher gehen, so giesst man eine kleine Portion der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Proberöhrchen, setzt einen Tropfen Zuckerlösung zu und erhitzt. Schon bei der leisesten Spur noch unzersetzten Kupfersalzes bildet sich ein zuerst wolkenartig erscheinender, gelblichrother Niederschlag. Ist noch ein solcher entstanden, so gibt man die Probe wieder zum Ganzen und fährt mit dem Zusatze der Zuckerlösung fort, bis die Reduction vollendet ist. In der verbrauchten Zuckerlösung sind 0,050 Traubenzucker enthalten.

Ist der Versuch beendigt, so prüft man, ob der Punkt der eben vollendeten Reduction auch in der That völlig genau getroffen ist, ob also in der Lösung weder Kupfer noch Zucker oder ein braunes Zersetzungsproduct des letzteren vorhanden ist. Man filtrirt zu dem Ende eine Probe der noch ganz heissen Flüssigkeit ab. War der Punkt richtig getroffen, so muss das Filtrat farblos, nicht bräunlich sein, und Proben desselben müssen unverändert bleiben, sowohl wenn man sie mit einem Tropfen Probekupferlösung, als auch wenn man sie nach Zusatz von etwas weiterer Traubenzuckerlösung erhitzt, oder zu der angesäuerten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff fügt. Eine Prüfung der angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium ist zur Entdeckung eines gelösten Kupferrestes minder empfindlich. Findet man, dass Kupferoxyd oder Zucker in wahrnehmbarem Ueberschuss vorhanden ist, so muss der Versuch wiederholt werden. In der Regel wird die erste Bestimmung nur ein annähernd richtiges Resultat liefern. Bei der zweiten fügt man alsdann die durch die erste bekannt gewordene Menge Zuckerlösung bis auf einen kleinen Rest zu und schreitet nun unter Zusatz von je zwei Tropfen vorsichtig weiter bis zum Ende.

Die Resultate fallen übereinstimmend aus und sind ganz befriedigend. Man beachte, dass die Kupferlösung immer stark alkalisch bleiben muss. Ist die Zuckerlösung sauer, so muss daher der Kupferlösung jedenfalls noch Natronlauge zugefügt werden.

Zweite Methode.

Dieselbe erfordert die nämlichen Lösungen wie die erste. Man bringt 20 CC. der Kupferlösung und 80 CC. Wasser, beziehungsweise ganz verdünnte Natronlauge (oder auch eine grössere Menge der in gleicher Weise verdünnten Kupferlösung), in eine Porzellanschale, fügt eine abgemessene Menge der verdünnten Zuckerlösung zu, doch nicht so viel, dass alles Kupferoxyd reducirt werden könnte, und erhitzt etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Nach beendigter Reduction wäscht man das Kupferoxydul durch Decantation mit siedendem Wasser aus. Die abgegossenen

Flüssigkeiten filtrirt man durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, bringt zuletzt auch den Niederschlag darauf, trocknet ihn bei 100°C. und wägt ihn. Statt dieser Bestimmung kann man auch — unter Berücksichtigung des Seite 425 bezüglich des Titrirens von Eisenoxydul in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten Gesagten — die Schwarz'sche wählen (§. 119. 4. a.), oder das Oxydul bei Luftzutritt glühen und dann durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure völlig in Oxyd überführen.

100 Thle. wasserfreier Traubenzucker entsprechen 220,5 Kupferoxyd *), oder 198,2 Kupferoxydul **), oder 155,55 Eisen (welches aus dem Zustande des Chlorids in den des Chlorürs übergeführt worden ist).

Bei Anwendung dieser Methode darf man nicht vergessen, dass das ausgeschiedene Kupferoxydul in der überstehenden Flüssigkeit, sobald dieselbe erkaltet — unter Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs — sich allmählich wieder zu Oxyd löst. Man darf daher von der oben angegebenen Art des Auswaschens nicht abweichen.

2. Modificationen der angegebenen Verfahrungsweisen und Ueberführung von Rohrzucker, Stärkemehl etc. in Traubenzucker.

a. Die in 1. angegebenen Methoden können auf Trauben-, Apfel- etc. Saft ohne Weiteres angewendet werden, nachdem man diesen in geeignetem Maasse verdünnt hat. — Dasselbe gilt von Bierwürze oder dem Filtrat von Branntweinmaische, wie endlich auch von diabetischem Harne. Die in den genannten Flüssigkeiten enthaltenen sonstigen Stoffe sind in der Regel ohne erheblichen Einfluss auf die Probekupferlösung. Ist jedoch ein solcher zu fürchten, so versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit in einen Messkolben mit Bleiessig, bis die fremden Substanzen ausgefällt sind, fügt Wasser zu bis zur Marke, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet die so gereinigte Flüssigkeit (Fehling). — Soll in gegohrenen Flüssigkeiten der Trauben- oder Fruchtzucker mit möglichster Genauigkeit bestimmt werden, so muss das letztere Verfahren jedenfalls eingehalten werden, um die darin enthaltene sogenannte Gährungszuckersäure (Glucinsäure? ***) zu beseitigen, welche auf die alkalische Kupferoxydlösung reducirend wirken würde.

b. Pflanzensäfte, welche dunkel gefärbt sind und sich daher zur directen Anwendung nicht eignen, kann man auch klären, indem man eine abgemessene Menge eben zum Kochen erhitzt, dann einige

*) Fehling (a. a. O.) erhielt bei den Resultaten, welche den höchsten Kupferoxydgehalt geliefert hatten, 219,4 Grm. Oxyd.

**) Neubauer (a. a. O.) fand bei Versuchen mit Stärkemehl, dass 0,05 desselben 0,112 Kupferoxydul entsprechen. Da 90 Stärkemehl 100 Traubenzucker liefern, so entsprechen 0,05 Stärkemehl 0,0555 Traubenzucker. Somit wurden für 100 des letzteren, statt 198,2, 201,62 Kupferoxyd wirklich erhalten.

***) Graham, Hofmann u. Redwood, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852. 801.

Tropfen Kalkmilch zusetzt, wodurch ein starker Niederschlag (von Albumin, Farbstoff, Kalksalzen etc.) zu entstehen pflegt. Man filtrirt durch Thierkohle, wäscht vollkommen aus und bringt das mit dem Waschwasser gemischte Filtrat auf ein bestimmtes Maass, meist auf das 10-, 15- oder 20fache des ursprünglichen (Neubauer).

c. Rohrzucker oder Rohrzucker enthaltende Pflanzensäfte (Zuckerrohr-, Runkelrüben-, Ahorn- etc. Saft) müssen zuvor in Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten übergeführt werden. Es geschieht dies durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entweder in offenen Gefässen oder (vergl. d.) in zugeschmolzenen Glasröhren. So bereitet man z. B. Runkelrübensaft vor, indem man 15 bis 20 CC. des nach b. geklärten Saftes mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ($1 SO_3$, $HO + 5$ Wasser) 1 bis 2 Stunden lang (am besten im Dampfbade) unter Erneuerung des verdunstenden Wassers*) kocht, darauf die freie Säure durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt, das Ganze auf das 10fache oder 20fache Volumen des ursprünglichen verdünnt und dann zur Prüfung benutzt. — 100 Thle. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) entsprechen 95 Thln. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$). 10 CC. der Kupferlösung werden also durch 0,0475 Grm. Rohrzucker zersetzt. — Man kann aber darüber nicht zweifelhaft sein, dass die so erhaltenen Resultate auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen können, da bei der Einwirkung der verdünnten Säure in Siedhitze stets etwas des entstandenen Traubenzuckers zersetzt (caramelisirt) wird, wie schon die eintretende Färbung der Flüssigkeit lehrt.

d. Ebenso wie Rohrzucker muss auch Stärkemehl oder Dextrin oder müssen Stärkemehl oder Dextrin enthaltende Substanzen behandelt werden; doch ist bei solchen längere Einwirkung erforderlich, — die Gefahr, dass ein Theil des Stärkemehls nicht ganz in Traubenzucker übergeht, grösser, — die Bildung von Nebenproducten schwerer zu vermeiden, und somit die Genauigkeit der Resultate jedenfalls geringer. Am besten vollführt man bei diesen Kohlehydraten die Ueberführung in Zucker in zugeschmolzenen Röhren. Man bringt zu dem Behufe ungefähr 0,5 Grm. Stärkemehl oder Dextrin und 10 CC. Wasser (oder 10 CC. einer dextrinhaltigen Flüssigkeit, welche etwa 0,5 Grm. feste Substanz enthält) und 1,5 CC. einer stark verdünnten Schwefelsäure (160 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter enthaltend) in starke Glasröhren (man macht den Versuch zweckmässig gleich mit drei Röhren), schmelzt die Röhren zu und erhitzt sie in einem gesättigte Kochsalzlösung enthaltenden Bade, und zwar die erste Röhre drei, die anderen sechs Stunden lang. Nach dem Erkalten öffnet man die erste Röhre, verdünnt ihren Inhalt, nach Sättigung der freien Säure mit ein wenig Natronlauge, auf 100 CC. und schreitet dann zur Prüfung. —

*) Verschliesst man den Kolben mit einem Kork, der ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr trägt, das in einen aufwärts gerichteten Kühlapparat führt, so fliesst das verdunstete Wasser von selbst zurück.

Mit einer der sechs Stunden lang erhitzten Röhren verfährt man alsdann gerade so. Stimmen die Versuche überein, so liegt darin der Beweis, dass schon in der ersten Röhre alles Stärkemehl oder Dextrin in Zucker übergeführt war, zeigt sich dagegen bei dem zweiten Versuche ein erhöheter Zuckergehalt, so erhitzt man die dritte Röhre nochmals drei Stunden und prüft dann auf gleiche Weise. Sie muss ein mit der zweiten Röhre übereinstimmendes Resultat liefern*).

Auch durch einige Stunden fortgesetzte Digestion des in Kleister verwandelten Stärkemehls oder einer Dextrinlösung mit einer abgemessenen Menge Malzaufguss bei etwa 60° bis 70°C. lassen sich die genannten Kohlehydrate vollständig in Zucker überführen. Bestimmt man alsdann in einer gleichen Menge eben so lange erhitzten Malzaufgusses den darin schon vorhandenen Zucker, so ergibt die Differenz den aus der Stärke entstandenen.

100 Thle. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) entsprechen 90 Thln. Stärkemehl oder Dextrin ($C_{12}H_{10}O_{10}$), oder 10 CC. der Probekupferlösung entsprechen 0,045 Grm. Stärkemehl oder Dextrin.

e. Milchzucker reducirt die Probekupferlösung direct, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker; denn während 1 Aeq. des letzteren 10 Aeq. Kupferoxyd reducirt, reducirt 1 Aeq. Milchzucker 7 bis 8 Aeq. Man muss daher den Milchzucker erst in Traubenzucker überführen, ehe man ihn der Kupferprobe unterwirft. Dieses Ziel ist bei Milchzucker weit leichter zu erreichen als bei Rohrzucker oder Stärkemehl; es genügt, den Milchzucker eine Stunde lang unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zu kochen.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch scheidet man in der Kochhitze das Casein durch etwas Essigsäure ab, klärt die colirten Molken mit ein wenig Eiweiss, filtrirt, kocht mit etwas Schwefelsäure, bringt durch Zusatz von Wasser auf das 10fache Volumen der Milch und prüft alsdann nach der obigen Angabe.

B. Methode, welche auf der Zersetzung des Zuckers durch geistige Gährung beruht**).

§. 251.

1. Eine zuckerhaltige Flüssigkeit, mit Ferment oder Hefe der geeigneten Temperatur ausgesetzt, unterliegt der geistigen Gährung. Aus den

*) Reischauer (Dingl. polyt. Journ. 165. 454.) führte in dieser Weise das Dextrin im Bierextract in Zucker über. Der Inhalt der 6 Stunden lang erhitzten Röhre zeigte dem der 3 Stunden lang erhitzten gegenüber Zunahme an Zucker im Verhältniss 6,47 : 6,80; der Inhalt der 9 Stunden lang erhitzten Röhre zeigte keine weitere Zunahme, sondern eine geringe Abnahme, er lieferte statt 6,80 jetzt 6,67.

**) Vergl. Krocker, über die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 58, S. 212.

Elementen von 1 Aeq. wasserfreiem Traubenzucker bilden sich — so nahm man früher an — 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure ($C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,(C_4H_6O_2) + 4\,(CO_2)$).

48,89 Thle. Kohlensäure entsprechen nach dieser Annahme 100 Thln. wasserfreiem Traubenzucker. — Wir wissen jetzt, dass jene Annahme nicht richtig ist, weil bei der geistigen Gährung noch eine ganze Reihe anderer Producte aus den Elementen des Zuckers entstehen, namentlich — ausser den schon früher gekannten und in sehr geringen Mengen auftretenden (Amylalkohol, Butylalkohol etc.) — Glycerin, Bernsteinsäure, Cellulose und Fette*).

Will man daher aus der Kohlensäuremenge, welche bei der geistigen Gährung auftritt, einen Schluss machen auf die Menge des zerlegten Zuckers, so kann dies nicht auf Grundlage einer Berechnung, sondern nur auf der praktischer Erfahrungen geschehen. Da aber die Menge der auftretenden einzelnen Zersetzungsproducte auf keinen Fall als eine sich stets gleichbleibende angenommen werden kann, so ergibt sich leicht, dass die auf Ermittelung der bei der Gährung auftretenden Kohlensäure gegründete Zuckerbestimmungsmethode auf volle Genauigkeit nicht Anspruch machen kann. — Nach den Mittheilungen Pasteur's (a. a. O.) zerlegen sich von 100 Thln. Zucker 94 bis 95 Thle. nach der oben angeführten Gleichung in Weingeist und Kohlensäure; die übrigen 4 bis 5 Thle. Zucker zerfallen in 3,2 bis 3,6 Glycerin, 0,6 bis 0,7 Bernsteinsäure, 0,6 bis 0,7 Kohlensäure und 1,2 bis 1,5 Cellulose, Fett und andere noch unbestimmte Producte. Man wird daher, wenn man für 47 Gewichtstheile bei der Gährung erhaltene Kohlensäure 100 Gewichtstheile wasserfreien Traubenzuckers in Rechnung bringt, nicht wesentlich von der Wahrheit abweichen.

2. Um die bei der Gährung entweichende Kohlensäure zu bestimmen, bedient man sich am besten des S. 367 abgebildeten Apparates unter Einschaltung eines Kaliapparates (siehe S. 691). — Will man die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmen, so wähle man einen Kolben, der so eingerichtet ist wie *A* in Fig. 69 auf Seite 363. Den Kolben *B* ersetzt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen werden, dass die Biegung des Rohres durch die Flüssigkeit eben noch abgesperrt ist. Den äusseren Schenkel des U-förmigen Rohres verschliesst man mit einem Kork, in den ein an beiden Seiten offenes, ganz enges Glasröhrchen eingepasst ist.

3. Von der zuckerhaltigen Flüssigkeit nimmt man eine solche Menge, dass darin etwa 2 bis 3 Grm. wasserfreier Zucker enthalten sind. Nimmt man viel mehr, so dauert die Gährung allzulange, nimmt man viel weniger, so wird — wenigstens wenn man die Bestimmung der Kohlensäure aus

*) Pasteur, Compt. rend. 48. 1149; — Journ. f. prakt. Chem.

dem Gewichtsverlust des Apparates ableitet — die Bestimmung ungenau, weil dann die Quantität der zu wägenden Kohlensäure zu gering ist.

4. Was die Concentration der Flüssigkeit betrifft, so enthalte die Zuckerlösung auf 1 Zucker etwa 4 bis 5 Wasser; verdünntere Lösungen sind daher durch Abdampfen im Wasserbade zu concentriren.

5. Man bringt die Zuckerlösung in den Kolben, setzt einige Tropfen Weinsteinsäurelösung und eine verhältnissmässig bedeutende und gewogene Menge ausgewaschener Hefe zu, z. B. 20 Grm. frische oder eine entsprechende Menge Presshefe. (Da die Hefe für sich auch etwas Kohlensäure zu entwickeln pflegt, so kann man zu gleicher Zeit eine abgewogene grössere Menge derselben in einen ähnlichen Apparat bringen, um die aus derselben entbundene Kohlensäure bestimmen und für jene 20 Grm. in Abrechnung bringen zu können.)

6. Nachdem der Apparat vollkommen hergerichtet und die Wägungen vorgenommen sind, stellt man ihn, beziehungsweise den die Zuckerlösung und Hefe enthaltenden Kolben, an einen Ort, an dem er ziemlich constant auf einer Temperatur von 25° C. erhalten wird. Die Gährung tritt bald ein, verläuft im Anfange rasch, verlangsamt sich aber später mehr und mehr. Wenn keine Gasblasen mehr austreten (nach 4 bis 5 Tagen), ist der Versuch beendigt. Man erwärmt alsdann den Gährungskolben auf 100° C., saugt die noch im Apparat befindliche Kohlensäure aus, lässt erkalten und wägt. Die Gewichtszunahme der Kohlensäureabsorptions-Apparate, beziehungsweise die Gewichtsabnahme des mit Trockenröhre versehenen Gährungsapparates, ist gleich der entwichenen Kohlensäure. Für je 47 Thle. sind der oben gegebenen Auseinandersetzung zu Folge 100 Thle. wasserfreier Traubenzucker in Rechnung zu bringen.

7. Sollen stärkemehlhaltige Substanzen auf diese Art untersucht werden, so führt man das Stärkemehl derselben nach der in §. 250. 2. d. angegebenen Weise in Traubenzucker über, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur syrupartigen Consistenz ab, bringt sie in das Kölbchen *A*, setzt, zur Entfernung der freien Schwefelsäure, eine sehr concentrirte Lösung von neutralem weinsaurem Kali in der Menge zu, dass schwefelsaures und saures weinsteinsaures Kali entstehen (die Reaction auf Lackmus gibt hierbei einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt), und unterwirft alsdann der Gährung. Von Mehlarten wendet man etwa 3, von Kartoffeln 6 bis 8 Grm. an.

8. Mit Hülfe der Gährungsmethode Traubenzucker neben Dextrin zu bestimmen, gelingt nicht, da Dextrin, neben Traubenzucker in Lösung, in den Gährungsprocess hineingezogen wird und theilweise ebenfalls vergährt *).

*) Reischauer, Dingl. polyt. Journ. 165. 458.

II. Bestimmung der Gerbsäure.

Die Bestimmung der Gerbsäure in den Lohrinden und anderen Gerbematerialien wie auch in der käuflichen Gerbsäure kommt in den chemischen Laboratorien so häufig vor, dass eine Beschreibung der zu dem Ende brauchbaren Methoden hier ebenfalls eine Stelle finden mag. Ich wähle aus der sehr grossen Zahl von in Vorschlag gekommenen Methoden diejenigen aus, welche bei der kürzlich dahier vorgenommenen kritischen Prüfung*) sich als die zuverlässigsten bewährt haben.

A. Methode von Löwenthal.

§. 252.

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der Gerbsäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali oder von Chlorkalk bei Anwesenheit einer grösseren Menge von Indigocarminlösung. Sorgt man für geeignete Verdünnung, so verlaufen die Oxydationen durchaus normal, und setzt man so viel Indigolösung zu, dass man zu deren Entfärbung etwa doppelt so viel Oxydationsmittel gebraucht als zur Oxydation der Gerbsäure, so kann man sicher sein, dass mit dem letzten Theilchen Indigo auch der letzte Antheil Gerbsäure oxydirt ist. Die Methode ist leicht und rasch ausführbar, gibt befriedigende Resultate und eignet sich daher sehr gut für den Praktiker. Mit Hülfe derselben lässt sich ebenso wie der Gehalt an Gerbsäure in gerbstoffhaltigen Substanzen so auch der Gehalt an Farbstoff in Cochenille, Kreuzbeeren etc. bestimmen.

Erfordernisse.

Zur Ausführung der Methode gebraucht man:

1. Eine Auflösung von reiner bei 100° C. getrockneter Gerbsäure, im Cubikcentimeter 0,001 Grm. enthaltend.

2. Eine ziemlich verdünnte Auflösung von reinstem Indigocarmin in Wasser (etwa 30 Grm. teigiger Indigocarmin auf 1 Liter Wasser).

3. Eine ziemlich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali oder eine klare Chlorkalklösung**).

*) Vergl. die Abhandlung von Fr. Gauhe, Zeitschrift f. analyt. Chem. Jahrgang III, S. 122.

**) Die Lösung des übermangansauren Kalis hat der Chlorkalklösung gegenüber den Vorzug weit grösserer Haltbarkeit, während sich das Ende der Reaction nach Löwenthal mit Chlorkalklösung noch genauer als mit übermangansaurem Kali treffen lässt. Die Chlorkalklösung muss jedenfalls gegen Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt werden.

Man bestimmt nun zunächst die gegenseitigen Wirkungswerthe der Flüssigkeiten. Man bringt zu dem Ende 20 CC. der Indigolösung, 1000 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure (für Chlorkalk) oder verdünnte Schwefelsäure (für übermangansaures Kali) in ein Becherglas, stellt dieses in einen tiefen, recht weissen Porzellanteller und fügt unter fortwährendem Umrühren von der Oxydationsflüssigkeit zu, bis die letzte Spur von grünlichem Schimmer einer rein hellgelben Farbe Platz macht (bei Anwendung von übermangansaurem Kali zieht dieselbe ein wenig ins Rothe). Der Zusatz von 1000 oder mindestens von 500 CC. Wasser ist nothwendig, weil bei grösserer Concentration die Oxydation nicht normal verläuft, sondern um so mehr Oxydationsmittel gebraucht wird, je geringer die Wassermenge.

Man mischt jetzt Indigolösung, Säure und Wasser wie beim ersten Versuche, fügt 20 CC. der Gerbsäurelösung zu und dann unter Umrühren von der Oxydationsflüssigkeit bis zum Verschwinden der letzten grünen Nüancen. Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Oxydationsflüssigkeit die Menge ab, welche der zugesetzten Indigolösung entspricht, so erhält man die 0,020 Grm. Gerbsäure entsprechende Menge.

Die Concentrationsverhältnisse der Flüssigkeiten wähle man so, dass die Indigolösung mit Chlorkalk- oder Chamäleonlösung etwa gleichwerthig ist, und dass man zu 20 CC. der obigen Gerbsäurelösung etwa 10 CC. Oxydationsmittel gebraucht, so dass 100 CC. Oxydationsflüssigkeit etwa 0,200 Grm. Gerbsäure entsprechen. — Hätten die Lösungen eine solche oder ähnliche Concentration noch nicht, so betrachte man die ersten Versuche nur als annähernde Bestimmungen, verdünne auf Grundlage derselben die Flüssigkeiten entsprechend und wiederhole dann die Versuche mit grosser Sorgfalt.

Ausführung.

Um nun einen Sumach, eine Lohrinde oder dergleichen auf Gerbsäuregehalt zu prüfen, verfährt man folgendermaassen:

Von Sumach nimmt man 5 Grm., kocht $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang mit etwa $^3/_4$ Liter Wasser, spült nach dem Erkalten Alles in einen Literkolben, füllt denselben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt, lässt absitzen und nimmt dann zu jedem Versuche 30 CC. der geklärten Lösung mit der Pipette heraus. Man verdünnt sie mit 1000 CC. Wasser, fügt 10 CC. Säure und 20 CC. Indigolösung zu und setzt alsdann Oxydationsflüssigkeit zu wie oben.

Von Eichenrinde nimmt man 20 Grm. und verfährt im Uebrigen wie bei Sumach, von Catechu genügen 2 Grm., um daraus 1 Liter Flüssigkeit darzustellen.

Die höchst einfache Berechnung mag schliesslich durch ein Beispiel veranschaulicht werden.

100 CC. Chamäleonlösung sollen entsprechen 0,2 Grm. Gerbsäure, — 20 CC. Indigolösung werden durch 19 CC. Chamäleonlösung entfärbt, —

5 Grm. Sumach sind ausgekocht und die Abkochung auf 1 Liter gebracht worden. 30 CC. der Sumachlösung sammt 20 CC. der Indigolösung haben erfordert 30 CC. Chamäleonlösung. Zieht man von dieser die 19 CC. ab, welche den 20 CC. Indigolösung entsprechen, so bleiben 11 übrig, welche die Gerbsäure oxydirt haben. Da nun 100 CC. 0,200 Grm. Gerbsäure entsprechen, so entsprechen die 11 CC. 0,022 Grm. Waren aber in den 30 CC. Sumachlösung 0,022 Grm., so waren in den 1000 CC. 0,7333 Grm., und enthalten 5 Grm. Sumach 0,7333, so enthalten 100 Grm. 14,666 Grm.

Die Methode gibt eher etwas zu hohe als zu niedere Resultate, weil die Oxydationsmittel auf die in den Auszügen neben Gerbsäure vorhandenen organischen Stoffe nicht ganz wirkungslos bleiben. Aus Gauhe's Versuchen (a. a. O.) ersieht man aber, dass es sich dabei nicht um mehr als um einige Zehntel-Procente handelt.

B. Methode von K. Hammer*).

§. 253.

Dieses Verfahren gibt bei genauem Arbeiten durchaus zuverlässige und genaue Resultate, ist einfach in der Ausführung und für wissenschaftliche wie technische Zwecke gleich geeignet.

a. Princip. Bestimmt man das specifische Gewicht einer auch andere gelöste Substanzen enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, dass hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, und bestimmt schliesslich das specifische Gewicht wieder, so muss die Abnahme des specifischen Gewichtes proportional sein dem vorhandenen Gehalte an Gerbsäure. Es bedarf alsdann nur einer genauen Tabelle, welche die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem specifischen Gewichte der Gerbstofflösungen von verschiedener Concentration erkennen lässt, um aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich zu ermitteln.

b. Erfordernisse. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient man sich entweder eines Pyknometers (Seite 685 und 686) oder eines feinen Aräometers, welches entweder die specifischen Gewichte von 0 bis 1,0409 oder die diesen bei reinen Auflösungen von Gerbstoff in Wasser entsprechenden Gerbstoffgehalte (siehe die nebenstehende Tabelle) angibt.

Zur Entfernung des Gerbstoffs aus seinen Lösungen bedient man sich des Pulvers von thierischer Haut. Ein bis zum Gerben vorbereitetes Stück (Blösse) wird durch Auswaschen mit Wasser erschöpft, ausgespannt auf einem Brette in gelinder Wärme getrocknet und mit Hülfe einer

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 159.

rauhen Feile in grobes Pulver verwandelt. Das Pulver hebt man in wohlverschlossenem Gefäss zum Gebrauch auf. 4 Theile desselben genügen, um 1 Thl. Gerbstoff aus einer Flüssigkeit zu entfernen. Zum Gebrauche wird das Hautpulver nach dem annähernden Abwägen in Wasser eingeweicht und hierauf in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepresst, damit das anhängende Wasser die Lösung, mit welcher das Hautpulver in Berührung gebracht werden soll, nicht verdünnen kann. — Schüttelt man das so vorbereitete Hautpulver mit einer hinlänglich verdünnten Gerbstofflösung kurze Zeit, so ist aller Gerbstoff gefällt; eine längere Digestion ist somit, wenn auch nicht nachtheilig, so doch durchaus nicht nöthig.

Die Beziehung zwischen Gerbstoffgehalt und specifischem Gewichte ergibt sich aus folgender Tabelle:

Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15° C.	Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15° C.	Procente an Gerbstoff.	Specif. Gew. bei 15° C.
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4.5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0184
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0188
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0192
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0196
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

c. Ausführung. Man sorgt zunächst, dass man den zu bestimmenden Gerbstoff in eine klare und nicht zu verdünnte Lösung bekommt. Rinden oder dergl. kocht man daher im zerkleinerten Zustande zunächst mit Wasser aus und erschöpft sie hierauf vollständig in einem Verdrängungsapparate, — eingetrocknete Pflanzensäfte reibt man mit Wasser in einer Reibschale ab, filtrirt durch Leinwand und wäscht den Rückstand

gut aus. Um die einzuhaltenden Verhältnisse näher zu bezeichnen, führe ich an, dass es in der Regel gelingt, 1 Theil Substanz (Eichenrinde, Sumach, Galläpfel, Catechu etc.) mit 10 bis 12 Theilen Wasser zu erschöpfen. Nimmt man daher 20 bis 30 Grm. Substanz in Arbeit, so erhält man 200 bis 350 Grm. Lösung; — dieselbe wird nun zunächst gewogen. Der einfacheren Rechnung halber bringt man zweckmässig das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen mischt alsdann die Lösung gleichförmig und bestimmt ihr specifisches Gewicht mit Pyknometer oder Aräometer. Bei Anwendung des letzteren achte man darauf, dass der Cylinder trocken oder mit einem Theilchen der zu prüfenden Flüssigkeit ausgespült sei, — dass sich keine Luftbläschen an der Spindel befinden, und dass man beim Ablesen das Auge mit dem unteren Rande des Meniscus der Flüssigkeit in eine Ebene bringt.

Man wägt nunmehr in einem trockenen oder mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben etwas mehr von derselben ab, als man braucht, um den Cylinder des Aräometers, beziehungsweise das Pyknometer, zu füllen, setzt die vierfache Menge des aus dem gefundenen specifischen Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Hautpulver zu, verschliesst den Kolben mit einem Korke und schüttelt einige Zeit hindurch tüchtig. Die Abwägungen der Haut und der damit auszufällenden Flüssigkeit brauchen nur annähernd zu sein. — Man filtrirt jetzt die vom Gerbstoff befreite Lösung durch ein leinenes Tuch geradezu in den Cylinder des Aräometers oder in das Pyknometer und bestimmt wiederum das specifische Gewicht.

War das Aräometer ein Gerbstoffprocent-Aräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung; — gab dagegen das Aräometer das specifische Gewicht an, oder bestimmte man dies mittelst eines Pyknometers, so addirt man zu der Differenz der specifischen Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle. — Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff in Procenten, so lässt sich auch sogleich der Gerbstoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesammtlösung, oder, was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden.

d. Beispiel. Von 40 Grm. Eichenrinde wurden 500 Grm. Lösung erhalten. Bei 15° C. gab das Aräometer als scheinbaren Gerbsäuregehalt 1,7 Procent oder ein specif. Gewicht von 1,0068 an. Es wurden jetzt 200 Grm. der Flüssigkeit abgewogen und, entsprechend ihrem scheinbaren Gerbstoffgehalt von 1,7 Proc. oder 3,4 Grm., die vierfache Menge Hautpulver, also 13,6 Grm., nachdem solches eingeweicht und abgepresst war, zugesetzt. Nach der Filtration ergab das Aräometer einen scheinbaren Gerbsäuregehalt von 0,8 oder ein specifisches Gewicht von 1,0032. — Die Differenz der beiden Bestimmungen 1,7 und 0,8 ist gleich 0,9. Also enthielt die Lösung 0,9 Proc. Gerbstoff. Enthielten aber 100 Grm. 0,9

Grm., so waren in den 500 Grm. 4,5 Grm. enthalten. Diese stammten her von 40 Grm. Eichenrinde, folglich betrug deren Gehalt in Procenten 11,25 Grm. — Zu gleichem Resultate gelangt man natürlicherweise, wenn man die Differenz der specifischen Gewichte zur Grundlage der Berechnung nimmt. Sie betrug 1,0068 — 1,0032, somit 0,0036. Addirt man hierzu 1, so erhält man 1,0036, entsprechend — siehe die Tabelle — 0,9 Proc.

C. Methode von Persoz*).

§. 254.

Dieses Verfahren ist ausschliesslich dem industriellen Gebrauche angepasst, — es ist sehr einfach in der Ausführung, eignet sich namentlich zur gleichzeitigen Prüfung verschiedener Proben von Gerbmaterialien, kann aber in Betreff der Genauigkeit höheren Ansprüchen nicht genügen. Es beruht auf der Ausfällung der Gerbsäure durch mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung und Messung der so erzeugten Niederschläge.

Man gebraucht:

1. Eine Gerbsäurelösung, 10 Grm. reine Gerbsäure im Liter enthaltend.

2. Eine Auflösung von 8 Grm. krystallisirtem Zinnchlorür und 2 Grm. Chlorammonium in Wasser. Die Lösung wird durch Wasserzusatz auf 1 Liter gebracht.

3. Eine Anzahl gleichbeschaffener Stehcylinder, welche etwas mehr als 200 CC. fassen und vom Boden nach oben hin eine den Inhalt in Cubikcentimetern ausdrückende Eintheilung haben. In Ermangelung solcher kann man sich auch gewöhnlicher Stehcylinder bedienen, sofern dieselben gleichgestaltet sind.

Bei der Ausführung bringt man in jeden Cylinder 100 CC. der Zinnlösung, sodann in den ersten 100 CC. der nach obiger Angabe bereiteten Gerbsäurelösung, in den zweiten 100 CC. des wässerigen Auszuges eines Gerbmaterials, von dem 100 CC. 1 Grm. des zu untersuchenden Stoffes entsprechen. Nachdem der Inhalt der Cylinder geschüttelt worden, lässt man 10 bis 12 Stunden lang ruhig stehen, liest die Volumina der Niederschläge ab und berechnet aus ihrer Vergleichung den Procentgehalt des angewandten Stoffes an Gerbsäure.

Hat man z. B. mit der reinen Gerbsäurelösung 162 CC., mit einer nach obiger Art bereiteten Catechulösung 80 CC. Niederschlag erhalten, so lehrt der Ansatz

$$162 : 1 = 80 : x$$

*) Traité de l'impression des tissus T. I, p. 282.

dass der Catechuniederschlag 0,494 Grm. Gerbsäure entspricht. Er stammt aus 1 Grm. Catechu, 100 enthalten somit 49,4.

Ist man nicht im Besitz graduirter Cylinder, so bezeichnet man die Höhe der Niederschläge durch Marken, welche man auf aussen angeklebte Papierstreifen anbringt, und ermittelt nach Entleerung der Cylinder ihren Gehalt bis zu den Marken mittelst einer Bürette.

Gauhe (a. a. O.) räth wohl darauf zu achten, dass die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr von einander abweichen. Man hat also nöthigenfalls entweder die Concentration der Auszüge der Gerbmaterialien zu erhöhen oder der Probegerbsäure eine grössere Verdünnung zu geben. Selbstverständlich muss auch in solchen Fällen der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleicher sein.

Risler-Beunat*) hat dasselbe Princip angewandt, um den Gerbstoff in Gerbmaterialien gewichtsanalytisch zu bestimmen. Um diese Modification auszuführen, sammelt man den Niederschlag von gerbsaurem Zinnoxydul auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C., wägt, glüht, oxydirt den Niederschlag mit salpetersaurem Ammon, wägt das erhaltene Zinnoxyd, berechnet daraus die entsprechende Menge Zinnoxydul, zieht letztere von dem Gewicht des gerbsauren Zinnoxyduls ab und findet aus der Differenz die Gerbsäure.

Die Resultate sind befriedigend. Diese gewichts-analytische Methode eignet sich, weil sie keine Vorbereitungen erfordert, namentlich dann, wenn man einmal eine oder wenige Gerbstoffbestimmungen auszuführen hat.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 287.

III. Analyse der Pflanzenaschen*).

§. 255.

Seitdem durch die Ergebnisse der Agriculturchemie der Satz festgestellt wurde, dass zur Entwickelung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandtheile erfordert werden, ist ein Streben rege geworden, die für die einzelnen Gewächse — namentlich die Culturpflanzen, und ferner die Un-

*) Da die Analyse der Aschen thierischer Substanzen nicht so häufig vorgenommen zu werden pflegt, als die der Pflanzenaschen, indem sie fast nur Zwecken der Wissenschaft, weniger solchen der Praxis dient, habe ich die ausführliche Beschreibung derselben im Text weggelassen. Ich bemerke nur kurz, dass man zu ihrer Einäscherung und Analyse sich derselben Verfahrungsweisen bedienen kann, welche im Texte angegeben sind. — Die Substanzen, welche schmelzen, erhitzt man, nach H. Rose, erst in einer Platinschale unter Umrühren, bis sie ihren flüssigen Zustand verloren haben und die organische Materie der Hauptsache nach zerstört ist. Der grösstentheils verkohlte Rückstand wird dann in einen Platintiegel oder auch jetzt ohne Nachtheil in einen Thontiegel gebracht und mit gut aufgelegtem Deckel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Kohle verbrennt man mit Hülfe von Platinschwamm. — Auch die im Text beschriebene Strecker'sche Methode der Einäscherung unter Zusatz von Baryt eignet sich sehr gut für thierische Substanzen. — Ganz besonders gut gelingt aber die Einäscherung nach Slater (Chem. Gaz. 1855. 53), wenn man die Substanz mit reinem trockenem und fein pulverisirtem Baryumhyperoxyd mischt und glüht. — Strecker macht in seiner Abhandlung (Annal. d. Chem. u. Pharm. 73. 370) darauf aufmerksam, dass die Asche thierischer Substanzen in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen enthält. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Aschen mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten zur Verwandlung der cyansauren Salze in kohlensaure. — Specielle Angaben über die Analyse der Asche thierischer Substanzen finden sich in der Abhandlung von F. Verdeil, über die Analyse der Asche des Blutes des Menschen und mehrerer Thiere (Annal. d. Chem. u. Pharm., 69. 89; — Pharmac. Centralbl. 1849, 198; — Liebig und Kopp, Jahresber. 1849, 598), sowie in der von Fr. Keller „über die Asche der Fleischbrühe und des Fleisches" (Annal. d. Chem. u. Pharm., 70. 91; — Pharmac. Centralbl. 1849, 581; — Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849, 599).

kräuter, weil diese Rückschlüsse auf die im Boden enthaltenen Bestandtheile gestatten — nothwendigen unorganischen Bestandtheile kennen zu lernen. — Diesen Zweck suchte man durch die Analyse der Asche zu erreichen, welche durch Verbrennen der ganzen Pflanzen oder auch einzelner Theile derselben (z. B. der Samen) erhalten wurde. — Wenngleich es nun feststeht, dass auf diesem Wege völlig genaue Resultate nicht erhalten werden können, weil die Asche die Summe der in den Pflanzen enthaltenen unorganischen Bestandtheile nicht ganz richtig darstellt, so kennt man doch gegenwärtig, wenn man von einigen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen absieht*), noch kein besseres und keinesfalls ein für alle Pflanzenstoffe anwendbares und genügendes Mittel zur Erreichung des oben angeführten Zweckes. Es bleibt daher, wenigstens für die nächste Zukunft die Analyse der Pflanzenaschen immer noch eine sehr beachtenswerthe Aufgabe, und aller Wahrscheinlichkeit nach wird sie es immer bleiben, da ihre Ergebnisse, wenn auch nicht den Anforderungen der Physiologie, so doch denen der Landwirthschaft dauernd genügen werden.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Aschen der Gewächse nur eine beschränkte Anzahl von Säuren und Basen enthalten, so lassen sich zu ihrer Analyse allgemein anwendbare Verfahrungsweisen aufstellen, von denen ich, weil sie manche Besonderheiten darbieten und häufig angewandt werden, die mittheilen will, welche mir die einfachsten und besten scheinen. Dass ich mich dabei nicht auf eine ausführliche Kritik der sehr zahlreichen und wesentlich von einander abweichenden in Vorschlag gekommenen Methoden einlassen kann, ergibt sich aus dem Zwecke des Buches.

Die Stoffe, welche man allgemeiner verbreitet und in grösserer Menge in den Pflanzenaschen antrifft, sind folgende:

Basen:

Kali, Natron, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd; —

Säuren oder sie vertretende Körper:

Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor.

*) Caillat gibt an, es sei ihm gelungen, krautartigen Gewächsen (Klee, Lucerne, Esparsette) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die unorganischen Bestandtheile so vollständig zu entziehen, dass die leicht verbrennliche rückständige Masse auf 10 Grm. angewandten Vegetabils nur 18 bis 22 Milligr. aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehende Asche hinterlasse. Diese Behandlung liefere ausserdem eine grössere Menge von unorganischen Bestandtheilen, namentlich von Schwefelsäure, als man durch Einäscherung der Pflanze gewinnen könne. (Compt. rend. XXIX, 137; — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1849, 601.) — Rivot, Beudant u. Daguin (Compt. rend. 1853. 835; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 135) schlagen Behandlung mit Kalilauge und Einleiten von Chlor vor, um die organischen Materien zu zerstören. Hier mögen auch die Versuche W. Knop's erwähnt werden, welcher die zur Pflanzenernährung erforderlichen Mineralsubstanzen dadurch zu ermitteln suchte, dass er Pflanzen in Lösungen von bekannten Gehalten vegetiren liess und den Gehalt der Lösungen nach beendigtem Versuche neuerdings feststellte.

Ausserdem findet man häufig Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Fluor, zuweilen Thonerde (z. B. in der Asche der Lycopodien in relativ grosser Menge), Jod, Brom, Cyanmetalle und cyansaure Salze (nur in der Asche sehr stickstoffhaltiger Körper), Borsäure, Schwefelmetalle, sowie Spuren von Zinkoxyd und auch wohl von anderen Oxyden schwerer Metalle. Von den hier genannten Stoffen sind die meisten unzweifelhaft bereits Bestandtheile der unzerstörten Vegetabilien gewesen, manche dagegen können als solche vorhanden gewesen, aber auch erst durch die Einäscherung entstanden sein, und gewisse endlich verdanken nur dem genannten Zerstörungsprocess ihre Entstehung. So können die schwefelsauren und ausnahmsweise selbst die kohlensauren Salze der Asche schon Bestandtheile der Pflanze gewesen sein, sie können aber auch erst durch Zerstörung von Salzen mit organischen Säuren und durch Verbrennen des in jeder Pflanze enthaltenen unoxydirten Schwefels entstanden sein, — so entstehen die Schwefelmetalle durch Einwirkung der Kohle auf schwefelsaure Salze bei mangelndem Luftzutritt, die Cyanmetalle durch Erhitzung stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensauren Alkalien, die cyansauren Salze durch Oxydation der Cyanmetalle etc.

Die Mannigfaltigkeit dieser Bestandtheile und der Umstand, dass einige derselben in der Regel nur in sehr kleiner Menge zugegen sind, machen die Aufstellung allgemein passender Methoden zu einer nicht ganz leichten Aufgabe, zumal man Grund hat, danach zu streben, dass die Methoden mit der nothwendigen Genauigkeit den Vortheil verbinden, einigermaassen schnell zum Ziele zu führen. —

Ich spreche im Folgenden erstens von der Bereitung der zur Analyse zu verwendenden Asche, zweitens von der Analyse der Pflanzenaschen, drittens von der Darstellung der Resultate und viertens von der Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

I. Bereitung der Asche.

§. 256.

Bei der Bereitung einer Asche sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

1) die zu verbrennenden Pflanzen oder der zu verbrennende Pflanzentheil muss frei sein von allen anhängenden Verunreinigungen;

2) die Asche muss möglichst wenig unverbrannte Theile enthalten;

3) durch den Process des Einäscherns dürfen keine wesentlichen Bestandtheile verloren gehen.

Um die erste Bedingung zu erfüllen, hat man demnach die betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile sorgfältig auszusuchen und zu reinigen. Nicht immer gelingt es, anhängenden Sand oder Thon durch blosses Reiben und Bürsten zu entfernen; es ist dies namentlich bei kleinen

Samenkörnern der Fall. — H. Rose gibt zu deren Reinigung folgende Vorschrift. Man übergiesst sie in einem Becherglase mit einer nicht zu grossen Menge destillirten Wassers, rührt einige Augenblicke mit einem Glasstabe gut um, bringt sie dann auf ein weitlöcheriges Sieb, das den feinen Sand durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Diese Operation wiederholt man einige Male, lässt aber dabei die Körner nie lange mit dem Wasser in Berührung, weil aus ihnen sonst auflösliche Salze könnten ausgezogen werden. Man bringt dann den Samen auf ein leinenes Tuch und reibt ihn zwischen demselben, wodurch auch der feine an den Körnern haftende Sand fortgenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast völlig frei von fremden Beimengungen. Man trocknet ihn, um ihn später einäschern zu können.

Zur Erfüllung der zweiten und dritten Bedingung hat man vornehmlich ins Auge zu fassen, dass die Einäscherung bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rothglühhitze) und bei einem weder zu starkem noch zu schwachem Luftzutritt vor sich gehe; denn ist der letztere zu stark, so werden leicht Theile der Asche fortgerissen, ist er zu gering, so dauert die Einäscherung zu lange, auch finden leicht Reductionsprocesse statt, — glüht man zu stark, so schmelzen nicht allein die Chlormetalle und Phosphate der Alkalien und erschweren, indem sie die Kohle umhüllen, deren Verbrennung ausserordentlich, sondern es verflüchtigen sich auch leicht Chlormetalle, und selbst Phosphorsäure kann verloren gehen, indem, wie Erdmann zuerst gezeigt hat, saure Phosphate der Alkalien, mit Kohle geglüht, unter Reduction und Verflüchtigung eines Theiles des Phosphors in neutrale Salze übergehen. — Während man nun durch die Methode der Einäscherung und nöthigenfalls durch Vermischung der einzuäschernden Substanz mit Baryt oder Kalk jedem Verlust an Chlormetallen und Phosphorsäure vorbeugen kann, gelingt dies nicht in Betreff der Kohlensäure. Niemals wird man daher durch die Bestimmung der letzteren irgend einen sicheren Rückschluss auf Bestandtheile des Vegetabils machen können, indem sich nicht einmal der Satz als richtig erwies, dass kohlensaure Salze in der Asche einer (kohlensaure Salze nicht enthaltenden) Pflanze auf das Vorhandensein organisch-saurer Salze in dieser schliessen lassen; denn wie leicht können kohlensaure Alkalien durch Einwirkung von salpetersauren auf Kohle entstehen; auch bilden sich, wie Strecker gezeigt hat, kohlensaure Alkalien, wenn dreibasisch phosphorsaure mit einem grossen Ueberschuss von Zucker, beziehungsweise dessen Kohle, geglüht werden, während gleichzeitig pyrophosphorsaure Alkalien entstehen. Erwägt man dieses Factum und berücksichtigt man, dass umgekehrt pyrophosphorsaure Alkalien, mit kohlensauren stark geglüht, in dreibasisch phosphorsaure übergehen, so ergibt sich, dass das Auffinden dreibasischer oder zweibasischer phosphorsaurer Salze in einer Asche ebenfalls abhängig sein kann von der Art, nach welcher dieselbe bereitet worden ist. —

Am ungenauesten sind die Schlüsse, welche aus dem Schwefelsäure-

gehalt einer Asche gezogen werden können, selbst dann, wenn die Einäscherung unter Zusatz einer alkalischen Erde geschah. Die Pflanzen enthalten nämlich erstens Schwefelsäure in Form schwefelsaurer Salze, zweitens Schwefel in organischen Verbindungen, namentlich in den Eiweisskörpern. Aeschert man richtig ein, so wird man die ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salze zwar vollständig erhalten, aber gewiss in vielen Fällen vermehrt durch solche, welche erst bei dem Processe der Einäscherung entstanden sind. Niemals aber lässt sich aus dem Schwefelsäuregehalt der Asche auch nur ein annähernder Schluss auf den Schwefelgehalt der Pflanze ziehen *).

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Methoden über, welche man zur Darstellung der Asche wählen kann.

1. Einäscherung in der Muffel.

Diese Art der Einäscherung, welche zuerst von Erdmann **), später von Strecker ***) empfohlen worden und gegenwärtig in den meisten Laboratorien eingeführt ist, hat die früher übliche, wonach die Substanz in schief liegenden hessischen Tiegeln verkohlt wurde, fast ganz verdrängt.

Die Muffeln, welche ich anwende, sind von der Masse der hessischen Tiegel, 25 Cm. tief, 17 Cm. breit, 12 Cm hoch. Die Maassangaben beziehen sich auf die Dimensionen im Lichten. Die Muffeln befinden sich in Oefen, in welchen sie von oben eingesetzt werden, haben kein Abzugsrohr und werden vorn durch einen mit Löchern versehenen Deckel lose verschlossen. Die so entstehende Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der verkohlten Substanz vollständig.

a. Man trocknet zunächst die einzuäschernde Substanz (etwa 100 Grm.) bei 100° oder 110° C. Saftige Wurzeln oder fleischige Früchte zerschneidet man zu dem Behufe und legt sie auf Glasplatten. Die getrocknete Substanz wägt man, bringt sie dann in einer flachen Platin- oder Porzellanschale (besser noch in einer flachen, gerade in die Muffel passenden Platin- oder Porzellankapsel) in die Muffel und erhitzt diese allmählich. Sobald keine brenzlichen Producte mehr entweichen, steigert man die Hitze ein wenig, aber nicht weiter als bis zu einer ganz gelinden, bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze. Bei dieser Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, verbrennt die Kohle unter schwacher Glüherscheinung, und es genügen 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten. — Substanzen, welche sich zu dieser Art der Einäscherung nicht eignen,

*) Vergl. Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 136 u. 154.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 54. 353.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 366.

verkohlt man zuerst in einem grossen bedeckten Platin- oder auch hessischen Tiegel bei gelinder Rothgluth und verbrennt dann die verkohlte Masse in der Muffel. Umrühren der in der Einäscherung begriffenen Substanz ist in der Regel unzweckmässig, weil sie dadurch an Lockerheit verliert. Bei dieser Methode der Einäscherung verflüchtigt sich, nach Strecker, kein Kochsalz.

Nach beendigter Verbrennung wägt man die erhaltene Asche, zerreibt und mischt sie und bringt sie zunächst in ein gut schliessendes Pulverglas.

b. Hat man mit Vegetabilien zu thun, deren Asche reich an Alkalisalzen, namentlich Chlormetallen, und daher leicht schmelzbar ist, so ist es in der Regel vorzuziehen, die Substanz in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur zu verkohlen, sie dann mit Wasser zu behandeln, bis die löslichen Salze der Hauptsache nach ausgezogen sind, den Rückstand zu trocknen und dann in der Muffel einzuäschern. Nachdem man die Asche des unlöslichen Theiles gewogen, verdünnt man die Lösung in der Art, dass man ebenso viele zehntel, halbe oder ganze Cubikcentimeter hat, als Milligramme Asche des unlöslichen Theiles, und nimmt später bei der Analyse zu den abgewogenen Mengen der letzteren die entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Lösung hinzu. Ich habe diesen Weg häufig mit entschiedenem Vortheil, zuerst bei Analyse der Asche der Wucherblume, einschlagen lassen *). Die Gesammtmenge der Asche erfährt man, indem ein abgemessener Theil der Lösung zur Trockne verdampft, gewogen, der Theil aufs Ganze berechnet und der Rückstand der Lösung dem Gewicht der Asche des unlöslichen Theiles zugezählt wird.

2. Einäscherung in der Schale, mit Hülfe künstlichen Luftzuges, nach F. Schulze **).

Man verkohlt die bei 100° C. getrocknete, gewogene organische Substanz im Tiegel bei gelinder Rothglühhitze, bringt die Kohle in eine flache Platinschale, legt über dieselbe ein Dreieck von Platindraht und stellt auf dieses einen gewöhnlichen Lampencylinder (oder auch einen hinlänglich weiten Retortenhals; den Cylinder kann man auch in einen Retortenhalter einspannen und ihn so über der Schale befestigen). Unter die Schale braucht man nur eine einfache Weingeistlampe oder eine kleine Gaslampe zu stellen. Durch den verstärkten Luftzug, welchen der Cylinder veranlasst und welchen man dadurch reguliren kann, dass man einen längeren oder kürzeren anwendet und ihn niedriger oder höher stellt, gelingt die Einäscherung bei der angegebenen niederen Temperatur selbst

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 85.
**) Briefliche Mittheilung.

bei Getreidekörnern auf überraschende Weise*). Nach vollendeter Einäscherung wägt man die Asche und verfährt wie in 1.

3. Einäscherung mit künstlichem Luftzug, nach Hlasiwetz**).

Diese Methode erfordert ein einer Tabackspfeife nachgebildetes Gefäss von Silber, Platin oder Porzellan. Es ist für schwer verbrennliche Kohle cylindrisch, 7 Zoll lang, $1^1/_2$ Zoll weit, nach unten in eine Spitze ausgehend. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 kleinen Löchern verhindert, dass Kohle oder Asche herausfällt. Für leicht verbrennliche Kohlen gibt man dem Gefäss eine konische oder tiegelförmige Gestalt. Die Pfeife wird in den einen Tubus einer zweihalsigen Flasche luftdicht eingesetzt. Diese erste Woulff'sche Flasche ist nach üblicher Art mit einer zweiten und dritten und diese mit einem sehr grossen Aspirator (einem geräumigen Fasse) verbunden. Lässt man aus dem Hahn des letzteren Wasser ausfliessen, so dringt die Luft durch die Pfeife ein und streicht durch das Wasser, mit dem die zweite und dritte Flasche nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt sind. Man verkohlt die gehörig zerkleinerte organische Substanz in einem Porzellantiegel mit aufgesetztem Deckel. Sobald die Gase aufhören zu brennen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in die Pfeife und lässt sofort Wasser in schwachem Strahl ausfliessen. Die Stellung des Hahns ist so zu reguliren, dass das Verglühen regelmässig, aber bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt. Von Zeit zu Zeit schürt man die Masse mit einem Platindraht zusammen. Man erhitzt die Asche schliesslich noch kurze Zeit in einer Platinschale, um die letzten Kohletheilchen zu verbrennen. In dem Wasser der Woulff'schen Flaschen finden sich Spuren feuerbeständiger Salze, namentlich Chlormetalle, ferner Kohlensäure und Ammoniak. Sind jene wägbar, so bestimmt man sie.

4. Einäscherung in der Muffel unter Zusatz von Baryt, nach Strecker (a. a. O.).

Die organische Substanz wird bei 100°C. getrocknet und in einer Porzellan- oder Platinschale über der Lampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht;

*) F. Schulze bedient sich dieses Mittels auch bei der gewöhnlichen Filtereinäscherung, indem er den Tiegel mit dem Filter in die Schale stellt.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 244.

sie bleibt voluminös und locker, so dass eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen lässt. Der Rückstand muss noch einen ansehnlichen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist dies nicht der Fall, so muss man einen Verlust von Schwefel oder Phosphor befürchten, und thut daher besser, eine neue Portion mit einem grösseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der eingeäscherte Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt.

5. Einäscherung mit Hülfe von Platinschwamm, nach H. Rose.

Man verkohlt zunächst etwa 100 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz im Platin- oder Thontiegel bei dunkler Rothglühhitze, reibt die verkohlte Masse im Porzellanmörser fein, mischt sie mit 20 bis 30 Grm. Platinschwamm aufs Innigste, bringt das Gemenge portionenweise in eine flache dünne Platinschale und erhitzt über der Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, noch ehe der Inhalt ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen statt; sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Sind sämmtliche Portionen eingeäschert, so mischt man gleichförmig, trocknet scharf und wägt. Zieht man das Gewicht des zugesetzten Platins ab, so erhält man das der Asche *).

II. Analyse der Asche.

§. 257.

Nachdem ich im Vorhergehenden die vorzüglichsten Methoden zur Darstellung von Pflanzenaschen mitgetheilt habe, mache ich hier zunächst darauf aufmerksam, dass in bei Weitem den meisten Fällen die Methoden 1 und 2, wenn dieselben richtig ausgeführt werden, namentlich wenn man in geeigneten Fällen die Methode 1. b. einschlägt, vollkommen genügen.

Ich habe diesen Satz vorausgeschickt, um es zu rechtfertigen, dass ich im Folgenden nur von der Analyse reiner (baryt- und platinfreier) Asche rede. Kommt man in den Fall, die Einäscherungsmethode 4 oder 5 anzuwenden, so bedarf es nur geringer, leicht sich ergebender Modificationen der sogleich zu beschreibenden Methoden.

*) Ueber das Einäschern unter Zusatz von Eisenoxyd vergl. Gräger (Jahresber. von Kopp und Will 1859, 693) und Al. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 80. 118).

Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen kann man die Aschen in folgende Abtheilungen bringen:

a. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden. — Eine solche Asche liefern z. B. die Hölzer, die kräuterartigen Gewächse etc.

b. Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c. Aschen mit vorwaltender Kieselsäure. — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Wenngleich es einleuchtend ist, dass diese Eintheilung nicht streng sein kann, und dass sich zahlreiche Uebergänge von einer Gruppe zur anderen finden werden, so muss sie doch beibehalten werden, wenn in die jetzt mitzutheilenden analytischen Methoden Klarheit kommen soll, denn der allgemeine Gang erleidet gewisse Modificationen, je nachdem eine Asche zur ersten, zweiten oder dritten Abtheilung gehört.

a. Qualitative Analyse.

Da man die Bestandtheile, welche die Aschen zu enthalten pflegen, bereits im Allgemeinen kennt, so wäre es überflüssig, von jeder Asche eine vollständige qualitative Analyse vorzunehmen. — Es sind nur einige wenige vorläufige Versuche, welche man zu machen hat, sowohl um über die Gegenwart oder Abwesenheit seltener vorkommender Bestandtheile, als auch namentlich um darüber ins Klare zu kommen, zu welcher der oben angeführten Abtheilungen man die Asche zu rechnen hat. — Diese Versuche sind folgende:

1. Man prüfe, ob die Asche durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliessbar sei. — Braust eine Asche beim Uebergiessen mit der Säure stark, so kann man von der Aufschliessbarkeit im Voraus überzeugt sein. — In der Regel sind es nur die an Kieselsäure reichen Aschen der Halme der Gräser etc., welche nicht vollständig aufgeschlossen werden.

2. Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselerde und nach Entfernung des grössten Theiles der freien Säure, mit essigsaurem Alkali, oder neutralisirt man sie mit Ammon und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so scheidet sich fast bei allen Aschen ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag — phosphorsaures Eisenoxyd — ab. Es ist nun nothwendig zu wissen, ob ausser der in diesem Niederschlage befindlichen Phosphorsäure noch eine weitere Menge in der Asche enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, filtrirt man den nach angegebener Art erhaltenen Niederschlag ab, und setzt zum Filtrat Ammon im Ueberschuss.—

Entsteht hierdurch kein Niederschlag, oder ist ein sich abscheidender roth, besteht er also aus Eisenoxydhydrat, so enthält die Asche keine weitere Phosphorsäure, — entsteht aber ein weisser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammon-Magnesia), so ist es gewiss, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin enthaltene Eisenoxyd zu binden vermag, und dass die Asche somit zur zweiten Abtheilung zu rechnen ist.

3. Man prüft auf Mangan, indem man ein Theilchen der Asche mit Soda mengt und auf Platinblech der äusseren Löthrohrflamme aussetzt (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 11. Aufl. S. 117).

4. Man prüft auf Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Thonerde, Jod, Brom, Fluor und die übrigen der zuweilen in sehr geringer Menge vorkommenden, oben genannten Substanzen, sofern man ein Interesse hat, Spuren derselben nachzuweisen (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 11. Aufl. S. 345).

b. Quantitative Analyse.

α. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden gedacht werden kann.

§. 258.

Sämmtliche Bestandtheile bestimmt man in zwei verschiedenen Portionen der Asche, welche wir A und B nennen wollen.

In B bestimmt man die Kohlensäure*) und das Chlor,
„ A „ „ alle übrigen Bestandtheile.

A.

1. Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.

Man übergiesst 4 bis 5 Grm. der Asche in einer Porzellanschale mit etwas Wasser und setzt nach und nach Salzsäure zu. Ist die Asche reich an kohlensauren Salzen, so bedeckt man die Schale mit einem umgekehrten Trichter, in dessen Rohr man einen kleinen Trichter einhängt. Durch letzteren setzt man die Säure zu. Auf diese Art kann jedem Verlust durch Verspritzen vorgebeugt werden. Sobald die Kohlensäure entwichen ist,

*) Die Bestimmung derselben, wenn auch an und für sich ohne grosse Bedeutung (s. S. 848), ist nothwendig, um die Analyse zu vervollständigen und so eine gewisse Controle für deren Richtigkeit zu erlangen.

spritzt man die Trichter in die Schale ab. — Man erhitzt jetzt gelinde, bis man ausser den leicht zu erkennenden kohligen und sandigen Theilen (welche fast niemals ganz fehlen) keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt, und verdampft im Wasserbad, zuletzt unter Umrühren und Zertheilung aller Klümpchen, zur Trockne.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer gehörigen Menge Wasser zum anfangenden Kochen und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 100°C. getrocknetes und gewogenes Filter aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt die Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand, wenn diese zugegen sind. — Man trocknet es nach vollkommenem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. (Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt dies sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur soviel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint.) Das Pulver erhält man eine halbe Stunde lang mit reiner (kieselsäurefreier) verdünnter Natronlauge (oder auch mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron) im Sieden, wobei sich nach und nach alle Kieselsäure auflöst, ohne dass etwa zugegener Sand oder Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filter, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filter bei 100° C., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat gibt, nach §. 140. II. a. behandelt, die Quantität der Kieselsäure.

2. Bestimmung aller übrigen Bestandtheile, ausgenommen Chlor und Kohlensäure.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser theilt man nach vorhergegangener inniger Mischung dem Volum oder Gewichte nach in drei, oder zweckmässiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzten Theil zur Wiederholung derselben benutzen kann. — Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man die Flüssigkeit in einen 200 CC. fassenden Messkolben filtrirt, denselben mit Hülfe des Waschwassers und zuletzt mit reinem Wasser bis an den Theilstrich anfüllt, schüttelt und nun mittelst einer Pipette dreimal je 50 CC. abmisst. Wir wollen die drei Portionen a., b. und c. nennen. In a. bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandenes freies Eisenoxyd und die alkalischen Erden, ferner das Mangan, sofern welches zugegen, — in b. die Schwefelsäure, in c. die Alkalien.

a. *Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds etc. und der alkalischen Erden.*

Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr verschwindet, fügt nun essigsaures Ammon und soviel freie Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. — Der bleibende gelblichweisse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd. Er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, geglüht, gewogen und als Fe_2O_3, PO_5 (vergl. S. 171) in Rechnung gebracht*).

Das Filtrat sättigt man mit Ammon und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a (32).

Entsteht jedoch durch Zusatz des Ammons ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so muss dieses erst abfiltrirt und bestimmt werden, — und ist eine bestimmbare Menge Mangan allein oder neben Eisen zugegen, so hat man die mit Ammon gesättigte Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium zu fällen, ehe man zur Bestimmung der alkalischen Erden schreitet. — Ist der Niederschlag des Schwefelmangans rein, so verfährt man damit nach §. 109. 2., — ist er eisenhaltig, nach §. 160.

b. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Man fällt die Flüssigkeit b. mit Chlorbaryum und bestimmt den Niederschlag nach §. 132. 1.

c. *Bestimmung der Alkalien.*

Man versetzt die Flüssigkeit c. mit soviel Chlorbaryum, als zur Ausfällung der aus b. bekannten Schwefelsäure eben ausreicht, verdampft im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, fügt reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd und die Bittererde. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser Silbersolution nicht mehr trübt, fällt aus dem Filtrat den Kalküberschuss durch mit Ammon versetztes kohlensaures Ammon, lässt absitzen, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht, fällt nochmals und wenn nöthig auch noch ein drittes Mal mit Ammon und kohlensaurem Ammon (bis die Lösung des gelinde geglühten Rückstandes durch die genannten Reagentien

*) Sollte der Niederschlag phosphorsaure Thonerde enthalten, oder seine Zusammensetzung irgend zweifelhaft sein, so ist er nach dem Wägen nach §. 135 näher zu untersuchen.

nicht mehr getrübt wird), verdampft, glüht gelinde, wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien und trennt, wenn Natron neben Kali zugegen ist, beide nach §. 152.

NB. Ist die Menge der Asche gering, so kann man die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auch nur in zwei Portionen theilen und Schwefelsäure und Alkalien in einer bestimmen. Man fällt alsdann zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Vermeidung irgend bedeutenden Ueberschusses, dann verfährt man nach c.

B. Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors.

Man behandelt eine zweite Portion der Asche zur Bestimmung der Kohlensäure nach Seite 364. bb. oder nach Seite 367. e. Den Inhalt des kleinen Kolbens, in dem die Auflösung mit Hülfe verdünnter Salpetersäure bewerkstelligt worden ist, filtrirt man und fällt das Chlor mit Silberlösung nach §. 141. I. a.

NB. Sollte man sehr wenig Asche haben, so lassen sich alle Bestandtheile auch in einer Portion bestimmen. Man ermittelt dann erst die Kohlensäure, wie in B., filtrirt durch ein gewogenes Filter, bestimmt im Filtrat das Chlor, fällt den Silberüberschuss mit Salzsäure, vereinigt das Filtrat mit dem Inhalt des ersten Filters, indem man das Filter auf einer Glasplatte ausbreitet und den Inhalt abspritzt, und verfährt im Uebrigen wie in A. Kohle, Sand und Kieselsäure werden später wieder auf dem abgespritzten und mittlerweile getrockneten Filter gesammelt.

β. Durch Salzsäure aufschliessbare Aschen, in welchen ausser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist.

§. 259.

Man nimmt zwei Portionen der Asche: eine grössere *A* und eine kleinere *B*. In *B* bestimmt man Kohlensäure und Chlor wie in §. 258, — in *A* alle übrigen Bestandtheile. Sollte man sehr wenig Asche haben, so bestimmt man alle Bestandtheile in einer Portion (s. §. 258 am Ende).

A behandelt man mit Salzsäure und scheidet Kieselsäure, Kohle und Sand ab wie in §. 258. Die salzsaure Lösung bringt man auf 300 CC. und theilt sie in zwei Theile *a* zu 100 CC. und *b* zu 200 CC.

In *a* bestimmt man zunächst die Schwefelsäure, indem man Chlorbaryum in möglichst geringem Ueberschusse zusetzt, sodann fügt man Eisenchloridlösung zu, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, entfernt durch Abdampfen im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, verdünnt

und versetzt die erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Baryt in richtigem Ueberschusse (der Niederschlag muss hell röthlichbraun sein). Nach einer halben Stunde filtrirt man ab, entfernt aus dem Filtrate Kalk und Baryt durch kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon, scheidet die Magnesia (sammt den letzten Spuren von Baryt) mit Oxalsäure nach §. 153. 4. δ. (18) ab, bestimmt die Alkalien als Chlormetalle und trennt sie erforderlichen Falles nach §. 152. — Enthält die Lösung eine bestimmbare Menge Mangan, so fällt man dies — nach Abscheidung der Phosphorsäure — zunächst durch Schwefelammonium.

b versetzt man mit Ammon im geringen Ueberschuss, dann mit Essigsäure, bis sich die erst niedergefallenen phosphorsauren alkalischen Erden wieder gelöst haben. Das phosphorsaure Eisenoxyd, welches ungelöst bleibt, wird abfiltrirt und wie in §. 258. 2. a. behandelt. Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile α und β, und bestimmt im einen (α) die Phosphorsäure und zwar am bequemsten als phosphorsaures Uranoxyd nach §. 134. c., im andern (β) Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. b. (33). — Enthält die Asche eine bestimmbare Menge Mangan, so muss dies aus der Portion β entfernt werden, in welcher man Kalk und Magnesia bestimmen will, weil es sonst theils mit jenem, theils mit dieser niederfallen würde. Man behandelt daher die durch Essigsäure saure Flüssigkeit β (welche noch essigsaures Alkali enthält) zunächst mit Chlor, während man sie auf 50° bis 60° C. erhitzt, S. 462 (64).

Von der grossen Mannigfaltigkeit der Methoden, welche hier sonst noch eingeschlagen werden können, sei für die Behandlung der Flüssigkeit *b* nur noch folgende erwähnt. Nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds fällt man aus der essigsauren Lösung zunächst den Kalk durch oxalsaures Ammon (§. 103. 2. b. β.). Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Magnesia durch Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Natron, im anderen die Phosphorsäure durch Zusatz von Ammon und mit Salmiak versetzter schwefelsaurer Magnesialösung.

Bei Anwesenheit einer bestimmbaren Menge Mangans ist diese Methode weniger zu empfehlen. Ist die Phosphorsäure in Form zweibasischer Salze zugegen gewesen, so geht man am sichersten, wenn man die zu ihrer Ermittelung bestimmte Flüssigkeit, sei es, dass man mit Uran- oder mit Magnesialösung fällen will, zuletzt im Platintiegel, verdampft und den Rückstand mit kohlensaurem Natron schmelzt, ehe man die Bestimmung vornimmt.

Gilt es nur die Bestimmung der Phosphorsäure auszuführen, so kann dies auch nach der von W. Mayer*) angewandten Methode geschehen. Die nach §. 256. 4. bereitete Asche wird zunächst mit rauchender Salpeter-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 129; Jahresber. von Kopp u. Will, 1857. 582.

säure oder Königswasser zur Trockne verdampft (um vorhandene Schwefelmetalle zu oxydiren). Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis eine schwache Fällung entsteht, löst diese durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf, fügt eine Mischung von Weinsteinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak (in 1000 CC. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsteinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und 16,5 Grm. Salmiak enthaltend) zu, fällt nach Zusatz von essigsaurem Natron mit oxalsaurem Ammon, entfernt einen etwaigen Barytgehalt durch schwefelsaures Ammon und fällt aus der baryt- und kalkfreien Flüssigkeit die Phosphorsäure durch Ammon als phosphorsaure Ammon-Magnesia. Das Eisenoxyd wird durch die Weinsteinsäure in Lösung erhalten, vergl. Seite 342. e. α.

γ. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Aschen.

§. 260.

Kohlensäure findet man in solchen Aschen selten, sollte sich welche finden, so wird sie nach §. 258 bestimmt. Letzteres gilt auch von Chlor. Was die Bestimmung der übrigen Bestandtheile betrifft, so muss derselben eine Aufschliessung vorhergehen. Es kann solche auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

1. Man kann nämlich entweder, wie Will und ich es zuerst vorgeschlagen, die Asche mit reiner Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne verdampfen. (Hierdurch werden erfahrungsmässig die kieselsauren Verbindungen der Asche vollständig aufgeschlossen, nicht aber, oder nur höchst wenig, etwa beigemengter Sand. — Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt.) — Man übergiesst den Rückstand alsdann mit verdünnter Salzsäure, dampft ein, behandelt wieder mit Salzsäure und verfährt mit dem unlöslichen Rückstande (Kieselerde, Kohle und Sand) wie oben in §. 258. A. 1., mit der Lösung wie oben in §. 258. A. 2., beziehungsweise §. 259. A. Dass in letzterer die Alkalien nicht bestimmt werden können, sondern dass dieselben in einer besonderen Portion der Asche, nachdem man solche durch Schmelzen mit Barythydrat oder durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoff zersetzt hat, geschehen muss, ergibt sich von selbst.

2. Way und Ogston*) mischen die Asche mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Baryts und tragen sie portionenweise in einen grossen Platintiegel ein. Hierdurch wird die Asche durch Salzsäure leicht zersetzbar und, wenn sie kohlehaltig war, völlig weiss. Die Kieselsäure wird wie in §. 258. A. 1. abgeschieden und der dabei etwa vorhandene

*) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VIII, part 1; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, 600.

und erforderlichenfalls zu bestimmende schwefelsaure Baryt in Rechnung gebracht. Von der salzsauren Lösung verwenden sie eine Portion zur Bestimmung der Alkalien (Verfahren wie in §. 258 A. 2. c.), den Rest fällen sie mit wenig überschüssiger Schwefelsäure aus (aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnen sie, da die Quantität des angewandten salpetersauren Baryts bekannt war, die Menge des ihm etwa anhängenden schwefelsauren Kalkes), theilen das Filtrat in zwei Theile und bestimmen im einen phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk und Magnesia (§. 259), im andern die Phosphorsäure nach §. 134. d. *β*.

III. Darstellung der Resultate.

§. 261.

Das Streben, die Aschen der Pflanzen im Interesse der Pflanzenphysiologie und Agricultur zu analysiren, gehört, wenn man von vereinzelten früheren Arbeiten absieht, der neueren und neuesten Zeit an. Die Fragen, welche durch die Analysen beantwortet werden sollen, sind der Hauptsache nach folgende:

1. Haben die Pflanzen gewisse Bestandtheile in gewisser Menge absolut nöthig? — und wenn dem so ist, welche?
2. Können manche dieser Bestandtheile durch andere vertreten werden?

Man sieht leicht ein, dass diese Fragen nur durch eine ausserordentlich grosse Anzahl von Analysen mit völliger Sicherheit beantwortet werden können, und dass daher Viele berufen sind, zu ihrer Lösung beizutragen.

Unter diesen Umständen ist es von der grössten Wichtigkeit, dass die sämmtlichen Resultate auf übereinstimmende Weise dargestellt werden, so dass sie mit Leichtigkeit und ohne Umrechnung vergleichbar sind.

Da wir die Art, wie die Basen und Säuren in den Pflanzen verbunden gewesen sind, aus der Asche doch nicht mit Sicherheit ersehen können, und da die Aschen, wie bereits erwähnt, in Bezug auf die Basicität der Phosphate etc. je nach der Stärke des Glühens verschieden ausfallen, so ist es ohne allen Zweifel am räthlichsten, die gefundenen Gewichtsprocente der Basen und Säuren isolirt aufzuführen. Nur in Bezug auf das Chlor ist zu erinnern, dass man es als Chlornatrium (und, wenn nicht genug Natron vorhanden, Chlorkalium) aufführen, die darin enthaltene Menge Natrium auf Natron berechnen und von der Gesammtsumme des Natrons abziehen muss. — Denn würde man dies nicht thun, so erhielte man jedesmal einen Ueberschuss bei der Analyse, indem man ja das in der Asche enthalten gewesene Chlornatrium nicht als Chlor und Natrium, sondern als Chlor und Natron aufführte. — Etwa vorhandenes Mangan ist als Oxyduloxyd anzuführen, da es als solches in der Asche enthalten ist. —

Gibt man die Resultate nur so, wie sie direct erhalten wurden, so ist das Resultat mit anderen Resultaten nicht vergleichbar, indem unter den

Bestandtheilen solche aufgeführt sind oder sein können, welche unwesentlich sind, namentlich Kohle und Sand. Will man also vergleichbare Resultate haben, so muss man dieselben frei machen von dem Einflusse dieser unwesentlichen Bestandtheile. Dies geschieht, indem man Kohle und Sand wegstreicht und die wesentlichen Bestandtheile auf 100 Theile berechnet.

Gilt es, eine Asche als solche zu charakterisiren, so muss ihr Gehalt an Kohlensäure als wesentlicher Bestandtheil betrachtet werden, — soll aber die Asche als Ausdruck der unorganischen Salze dienen, welche eine Pflanze dem Boden entzieht, so muss die Kohlensäure als unwesentlicher Bestandtheil in derselben Art wie Kohle und Sand wegfallen.

Will man daher allen Anforderungen genügen, so führt man die Resultate einer Aschenanalyse in zweierlei Weise auf, einmal mit den unwesentlichen Bestandtheilen, das andere Mal ohne die letzteren. Die erste Zusammenstellung lässt alsdann eine Beurtheilung der Genauigkeit, die letztere eine genaue Vergleichung zu. Bleibt aus dem oben angeführten Grunde die Kohlensäure aus der zweiten Darstellung weg, so gibt man dafür an, wie viel Kohlensäure zu 100 Theilen der kohlensäurefrei aufgeführten Asche gehörte.

IV. Berechnung der gefundenen Aschenbestandtheile auf die Pflanzen oder Pflanzentheile, denen sie angehört haben.

§. 262.

Man pflegte früher gewöhnlich in einer Portion der sorgfältig getrockneten vegetabilischen Substanz durch vorsichtiges Einäschern eines gewogenen kleineren Theiles die Gesammtmenge der Asche zu bestimmen und dann einen grösseren, weniger sorgfältig getrockneten und nicht gewogenen Theil zu verbrennen, um die zur Analyse nöthige Aschenmenge zu gewinnen. War diese analysirt, so ergab sich die Beziehung zur Pflanze leicht durch eine höchst einfache Rechnung. Es lieferten z. B. die Weizenkörner 3 Proc. Asche und diese enthielt 50 Proc. Phosphorsäure, also enthielten 100 Theile Weizenkörner 1,5 Phosphorsäure etc.

Man sieht auf den ersten Blick, dass diese Methode sehr bequem ist, aber es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sie nicht in allen Fällen hinlänglich genaue Resultate liefert, da das Gesammtquantum der Asche, wie sich aus den in §. 256 angeführten Gründen ergibt, keine constante, sondern eine je nach Dauer, Stärke und Art des Glühens in gewissen Grenzen veränderliche Grösse ist. Weil man daher meistens nicht darauf rechnen kann, dass die bei der Gewichtsbestimmung der Asche erhaltene kleine Portion in ihrer Menge und Zusammensetzung genau übereinstimmt mit der zur Analyse dienenden grösseren Portion, so ist es jedenfalls vorzuziehen, die Gesammtmenge der zur Einäscherung

bestimmten Substanz einerseits und die Gesammtmenge der erhaltenen und zur Analyse bestimmten Asche andererseits zu wägen, wie ich dies schon oben angerathen habe.

Will man dies nicht, so lässt sich der vorliegende Zweck auch dadurch mit Genauigkeit erreichen, dass man zuerst eine grössere ungewogene Menge des Vegetabils einäschert, die Asche analysirt und so das relative Verhältniss ihrer Bestandtheile feststellt. Aeschert man dann auch eine kleinere, bei 100°C. getrocknete und gewogene Portion ein und bestimmt in der Asche einen von den Bestandtheilen, deren Menge durch die Art der Einäscherung gar keine Veränderung erleiden kann, z. B. den Kalk, so lässt sich alsdann, da man die Beziehung seiner Quantität zur Pflanze, wie zu den übrigen Aschenbestandtheilen kennt, auch das Verhältniss leicht berechnen, in dem die übrigen Aschenbestandtheile zur eingeäscherten Substanz stehen.

IV. Analyse der Bodenarten.

§. 263.

Die Fruchtbarkeit eines Bodens ist — abgesehen von klimatischen Verhältnissen — abhängig von seiner chemischen wie von seiner mechanischen und physikalischen Beschaffenheit. Die chemische Beschaffenheit ist nicht nur bedingt durch die Art und das gegenseitige Verhältniss der Bestandtheile, sondern auch durch den Löslichkeitszustand und die Bindungsweise derselben.

Soll daher eine Analyse Aufschluss über die Fruchtbarkeit eines Bodens geben, so muss sie alle oben genannten Punkte nach Möglichkeit in Betracht ziehen. Ich sage nach Möglichkeit, denn es gelingt im Laboratorium nicht, die Lösungsmittel ganz in derselben Weise einwirken zu lassen, in welcher sie in der Natur wirken; auch gestattet uns die chemisch-physikalische Untersuchung kaum, genügenden Aufschluss über die verschiedene Art der Bindung der Stoffe im Boden zu geben, welche letztere sich z. B. darin äussert, dass ein noch ganz uncultivirter Boden, obgleich er an und für sich die einer Pflanzenart nöthigen Stoffe enthält, doch deshalb noch nicht fähig ist, sie zu ernähren, während er andere Pflanzen von gleichem oder selbst grösserem stofflichen Bedürfniss schon zu ernähren vermag. Bindung der Stoffe ist somit der Widerstand, welchen der Boden der Abgabe gewisser Bestandtheile an die Pflanzen entgegensetzt, ein Widerstand, der von manchen Pflanzen besiegt, von anderen dagegen nicht überwunden wird, und der erfahrungsmässig mit der Cultur des Bodens abnimmt*).

In dem Folgenden werde ich dem Zwecke des Werkes entsprechend die mechanische und chemische Analyse genau erörtern, in Betreff der Erforschung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Bodenarten aber

*) Vergl. v. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, Bd. II. S. 65 ff.

auf die besten Quellen verweisen. Ausser meinen eigenen Erfahrungen und den älteren Arbeiten Anderer, benutze ich dabei namentlich auch den „Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff" *).

I. Wahl und Aufnahme des Bodens.

§. 264.

Als Ackerkrume kann die oberste Schicht eines Bodens bis zu einer Tiefe von 30 Centimeter betrachtet werden; als Untergrund die darunter liegende Schicht bis zu 60 Centimeter Tiefe. Soll Ackerkrume oder Untergrund von einer bestimmten Stelle genommen werden, so gräbt man ein viereckiges Loch von etwa 30 Centimeter Quadrat mit senkrechten Seitenwänden und möglichst horizontaler Bodenfläche und nimmt sodann von der einen Seitenwand einen senkrechten überall gleich mächtigen Abstich als Probe. In ganz entsprechender Weise wäre eine Probe des Untergrundes zu nehmen. Soll die zu analysirende Erde den mittleren Durchschnitt eines Feldes repräsentiren, so nimmt man in gleicher Weise Proben von verschiedenen Stellen und mengt dieselben gleichmässig. — Die Proben lässt man vollkommen lufttrocken werden. Im Sommer wird dies erreicht, indem man die Erde in einem flachen Kasten auf einem Speicher stehen lässt, im Winter trocknet man die Erde langsam in einem Trockenschranke bei 30⁰ bis 50⁰ C.

Zu einer vollständigen Bodenanalyse sind etwa 10 Pfund Erde erforderlich.

II. Mechanische Analyse.

§. 265.

1. Man wägt die ganze Menge der lufttrockenen Erde, liest zunächst etwa darin befindliche Gerölle und Steine aus, bürstet dieselben ab und wägt sie.

2. Man bringt die Erde jetzt auf ein Blechsieb mit 3 Millimeter weiten Löchern, befestigt dasselbe auf den zum Auffangen des durchgesiebten bestimmten Siebboden und siebt, so lange etwas hindurchgeht. Zurückbleibende Knollen zerkleinert man in einer Reibschale unter mässigem Druck, am besten mittelst eines hölzernen Pistills, und siebt dann

*) Entwurf zur Bodenanalyse von Prof. Dr. Emil Wolff, begutachtet von den Mitgliedern der bei der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker im Mai 1863 ernannten Commission, den Herren Dr. Bretschneider, Dr. Grouven; Prof. Dr. Knop, Dr. Peters, Dr. Stohmann und Dr. Zöller. (Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen, 1864, Bd. VI; Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. S. 85.)

wiederum. Die abgesiebte Erde — von E. Wolff als Feinerde bezeichnet — wird wohl aufbewahrt. Man stellt das Sieb jetzt in eine Schale, giesst Wasser hinein, so dass der Inhalt des Siebes bedeckt ist, und wäscht denselben mit der Hand, bis aller Thon von den Steinchen entfernt ist. Zuletzt spült man letztere mit etwas Wasser ab, schüttet den Inhalt des Siebes in eine Schale, trocknet bei 100° C. und wägt. Das Gewogene ist Kies. Glüht man den zuvor ganz scharf getrockneten, so drückt die Gewichtsabnahme — vorausgesetzt, dass der Kies aus solchen Steinchen und Gebirgstrümmern besteht, welche beim Glühen keine Bestandtheile abgeben — die Menge der zum Kies gehörenden organischen Materien aus. Den Inhalt der Schale, in welcher die von dem Kies mit Wasser abgespülte Erde sich befindet, lässt man langsam, zuletzt bei 30 bis 50° C. eintrocknen, mischt die zurückbleibende Erde mit der trocken abgesiebten gleichförmig, lässt dieselbe einige Tage an einem dunst- und staubfreien Orte bei mittlerer Temperatur in möglichst dünner Schicht ausgebreitet liegen und bringt sie alsdann als lufttrockene Feinerde in gut zu verschliessende Gläser.

Man kennt jetzt das Verhältniss der Gerölle und Steine zum Kies und zur Feinerde.

Zur weiteren mechanischen Trennung der Feinerde wandte man früher nach Fr. Schulze's Vorschlag*) ein nochmaliges Sieben durch ein Sieb mit 0,66 Millimeter weiten Löchern an, um zuletzt die erst trocken und dann mit Hülfe von Wasser von dem zurückbleibenden grandigen Sand getrennte Erde in dem Seite 775 beschriebenen Apparate und nach der dort beschriebenen Methode in Streusand, Staubsand und feinste abschlämmbare Theilchen zu zerlegen.

Leichter aber und in kürzester Zeit lässt sich der Zweck durch blosses Schlämmen mit Hülfe des in Fig. 183 (a. f. S.) dargestellten, von Grouven und E. Wolff empfohlenen Nöbel'schen Apparates**) erreichen.

Der Wasserbehälter A hält reichlich 9 Liter; es werden zu Anfang der Operation 9 Liter Wasser in denselben gebracht. Der Hahn ist luftdicht mit einem Gummischlauch verbunden, welcher dadurch, dass man ein wenig Wasser ausfliessen lässt, mit solchem gefüllt wird. Die Druckhöhe bc beträgt 2 Fuss. Die vier Schlämmtrichter sind von Glas und fassen zusammen 4 Liter Wasser, die Volumina derselben verhalten sich annähernd wie

$$1 : 8 : 27 : 64 \text{ oder wie}$$
$$1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3.$$

5 ist ein Glasgefäss von reichlich 5 Liter Inhalt.

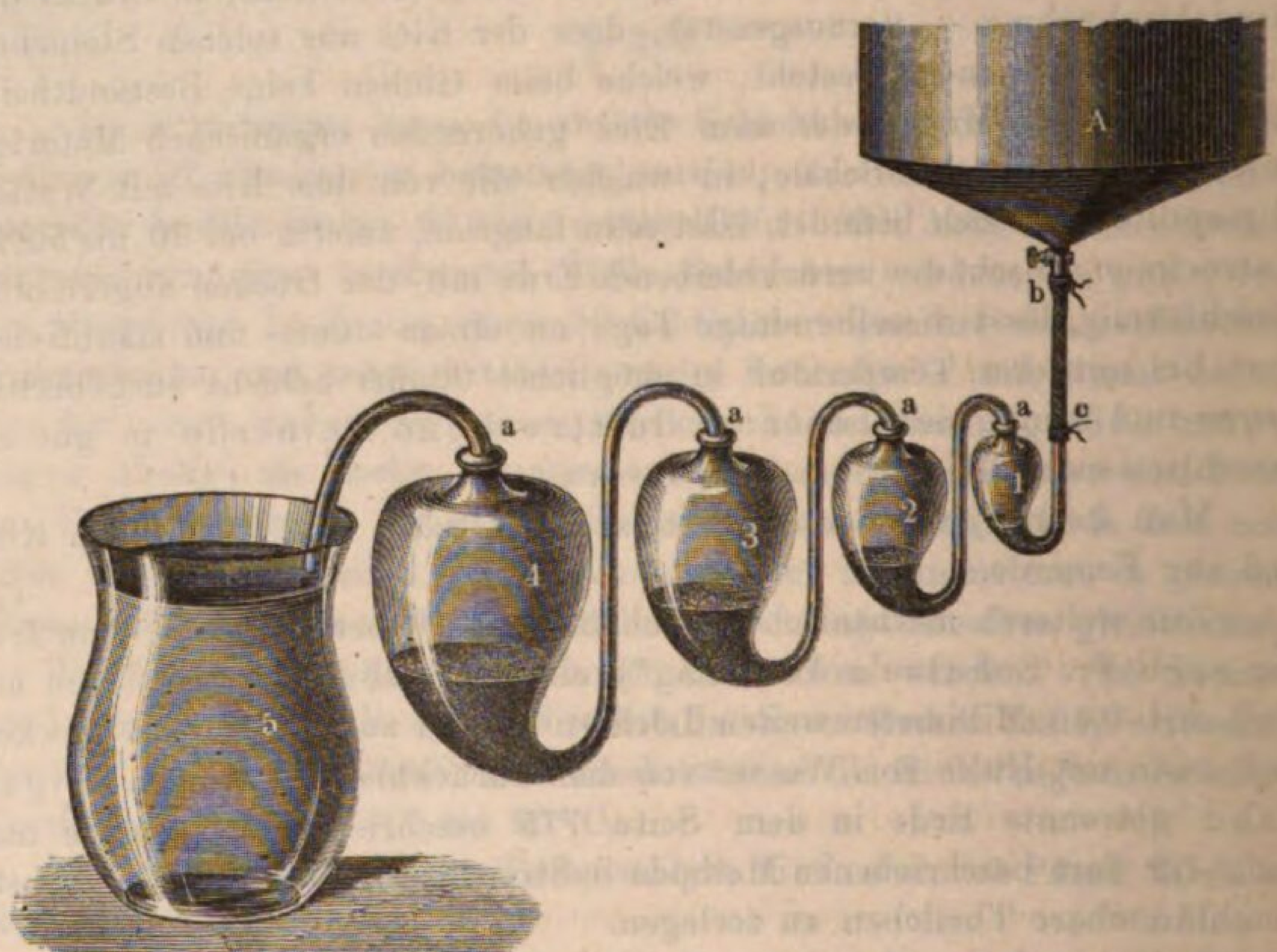
*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

**) Die Luhme'sche Handlung (W. J. Rohrbeck) in Berlin liefert den Apparat zu folgenden Preisen:

1. die vier Schlämmtrichter, zusammen 2 Thlr. 5 Sgr.
2. dieselben mit polirtem Holzgestell 5 „ 5 „
3. dieselben mit lackirtem Nachflussgefäss mit Hahn . . . 7 „ 5 „

Von der nach obiger Art vorbereiteten Feinerde werden 30 Grm. abgewogen und einige Stunden lang, wenn nöthig unter gelindem Zerreiben mit einem Holzpistill, mit Wasser gekocht, damit alle Bröckchen sich vollständig zertheilen. Man lässt einige Minuten ruhig stehen, giesst die über dem Bodensatz befindliche trübe Flüssigkeit grösstentheils in den

Fig. 183.



Schlämmtrichter 2, rührt den Rückstand auf und spült denselben mit möglichst wenig Wasser in den kleinsten Schlämmtrichter 1. Man verbindet jetzt 1 luftdicht mit dem Gummischlauch, fügt den Apparat rasch zusammen und öffnet den Hahn des Wasserbehälters *A* so weit, dass in 20 Minuten, wie durch vorausgehende Versuche ermittelt werden muss, genau 9 Liter ausfliessen, ohne dass es nöthig wäre den Hahn während der Operation auf- oder zuzudrehen.

Nach Ablauf der 20 Minuten schliesst man den Hahn. Es enthalten jetzt die vier Schlämmtrichter zusammen 4 Liter Wasser, während in das Glas 5 Liter trübe Flüssigkeit abgeflossen sind. Man lässt die Erden in den Trichtern und im Gefässe 5 einige Stunden lang sich möglichst klar absetzen und spült dann — was sehr leicht durch Einblasen von Luft bei *a* bewirkt wird — die Absätze auf gewogene Filter. Da der Absatz in 5 sich häufig nicht klar abfiltriren lässt, so kann man denselben auch nach Abgiessen des überstehenden geklärten Wassers in eine Porzellanschale spülen und darin trocknen. Das Trocknen aller Absätze geschieht bei

125° C. Nach dem Wägen bestimmt man den Glühverlust*) der einzelnen mechanisch getrennten Erdbestandtheile, welche folgendermaassen zu bezeichnen sind:

Inhalt von 1: kleine Gebirgstrümmer, Steinchen oder — nach Schulze — grandiger Sand.
„ „ 2: grober Sand.
„ „ 3: feiner Sand.
„ „ 4: thoniger Sand.
„ „ 5: feinste Theile (thonige Substanz).

Addirt man die so ermittelten Gemengtheile, so erhält man, wenn man sie auf Procente berechnet, nicht 100, sondern weniger; der Unterschied ist gleich der in der Feinerde enthaltenen Feuchtigkeit. Eine Controle des so gefundenen Resultats liefert die in §. 266. 1. vorzunehmende directe Feuchtigkeitsbestimmung.

Die Resultate der mechanischen Analyse stellt man zweckmässig also dar:

100 Thle. bei 125° C. getrockneter Feinerde enthalten (z. B.):

		feuerbeständige Substanzen.	verbrennliche oder flüchtige Substanzen.
7,51	Grandigen Sand	6,91	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc.		0,60
30,96	Groben Sand	30,05	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc.		0,61
32,71	Feinen Sand	31,61	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc.		1,10
17,63	Thonigen Sand	16,77	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc.		0,87
11,19	Feinste Theile	10,36	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc.		0,82
100,00		95,70	4,30

7,16 Kies, zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörend.
2,10 Steine, zu 100 „ „ „ „
5,03 Feuchtigkeit, zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörend (im lufttrockenen Zustande).

*) Dieser Glühverlust kann nicht ohne Weiteres als durch Verbrennen von organischen Materien bedingt angeführt werden, da der bei 125° C. getrocknete Thon beim Glühen Wasser abgibt, Kalksand Kohlensäure verliert u. s. w. Entwichene Kohlensäure lässt sich dem Rückstande meist dadurch wieder ersetzen, dass man denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtet, damit eintrocknet und dann sehr gelinde glüht.

III. Chemische Analyse.

§. 266.

Wenn man bei der chemischen Analyse den Boden als ein Ganzes behandeln und durch die Analyse nur ermitteln wollte, welche Mengen von Kali, Kalk, Phosphorsäure, Kieselsäure, Thonerde etc. überhaupt zugegen sind, so würde man zwar rasch zum Ziele kommen, aber die Resultate gestatteten gar keinen Schluss in Betreff des Löslichkeitszustandes, in welchem sich die einzelnen Bestandtheile befinden. — Wenn man dagegen einen Boden nach und nach mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, z. B. erst mit reinem Wasser, dann mit Wasser, welches Kohlensäure und Ammonsalze enthält, ferner mit Essigsäure, mit kalter Salzsäure, mit kochender Salzsäure und endlich mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man zwar einen gewissen Aufschluss über die Löslichkeitsverhältnisse der Bodenbestandtheile, aber es nimmt alsdann auch die Analyse eine überaus complicirte Gestalt an und erfordert einen ausserordentlichen Aufwand an Arbeit und Zeit. Da nun noch hinzukommt, dass die Kraft des Bodens, einzelne Stoffe fester zu binden als andere, dem vollständigen Ausziehen der in einem bestimmten schwachen Lösungsmittel löslichen Stoffe entgegenwirkt, so musste nothwendig eine gewisse Unsicherheit eintreten bezüglich der Art, wie die chemische Analyse eines Bodens am besten vorzunehmen sei.

Das steht fest, dass Bodenanalysen nicht vergleichbar sind, wenn sie unter Anwendung ganz verschiedener Lösungsmittel ausgeführt werden, und dass sich somit die Chemiker — sollen anders Bodenanalysen überhaupt Nutzen gewähren — verständigen müssen, die Analysen unter Anwendung ganz bestimmter Lösungsmittel vorzunehmen. Leider sind aber unsere Erfahrungen noch nicht hinreichend, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, bei welcher analytischen Behandlung die Ergebnisse der Analyse die praktisch brauchbarste Form annehmen, d. h. die Form, bei welcher sie, wenn man gleichzeitig die in Betreff desselben Bodens gemachten landwirthschaftlichen Erfahrungen ins Auge fasst, zu den klarsten und sichersten Schlussfolgerungen führen, und es sind daher selbstverständlich auch die Ansichten der Chemiker in Betreff der bei der Bodenanalyse zu verwendenden Lösungsmittel noch getheilt.

Ich werde im Folgenden die Behandlungsweisen in den Vordergrund stellen, bezüglich deren Alle oder fast Alle einig sind, und welche meines Erachtens in den meisten Fällen genügen werden; dann aber kurz angeben, in welcher Weise die Analysen durch Anwendung einer grösseren Zahl von Lösungsmitteln noch weiter ausgedehnt werden können.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man wägt 500 Grm. der lufttrockenen Feinerde zweckmässig in einem flachen Blechkästchen mit Deckel ab, trocknet sie bei 125° C. im Paraffin- oder Luftbade (§. 29), bestimmt die Gewichtsabnahme, wägt von der getrockneten Erde sofort 450 Grm. zur Darstellung der in 3. zu besprechenden salzsauren Lösung ab und hebt den Rest in einem fest verschlossenen Glasgefässe auf.

2. Bestimmung der Kohlensäure.

In Proben der bei 125° C. getrockneten Erde, welche je nach der Menge der Kohlensäure grösser oder kleiner zu nehmen sind, bestimmt man die Kohlensäure nach einer der in §. 139 beschriebenen Methoden; die genaueste ist die auf Seite 367 e. angegebene.

3. Bestimmung der in kalter Salzsäure löslichen Bestandtheile.

Man übergiesst die in 1. abgewogenen 450 Grm. bei 125° C. getrockneter Erde in einer geräumigen mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 CC. concentrirter Salzsäure (von 1,15 specif. Gewicht, entsprechend 30 Proc. Chlorwasserstoff) unter Berücksichtigung des Umstandes, dass für je 2,2 Proc. Kohlensäure, welche der Boden in Form kohlensaurer Salze enthält (entsprechend 5 Grm. kohlensaurem Kalk), 50 CC. Salzsäure weiter genommen werden. Man lässt die Erde mit der Salzsäure unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang in Berührung und giesst sodann von der Flüssigkeit genau zwei Drittheile möglichst klar ab. Hatte man 1500 CC. Salzsäure genommen, so sind somit 1000 CC. abzugiessen; musste aber wegen Gehaltes an kohlensauren Salzen die Salzsäuremenge vermehrt werden, so sind die $^2/_3$ danach zu berechnen. Die abgegossene salzsaure Lösung entspricht 300 Grm. bei 125° C. getrocknetem Boden. Nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser wird filtrirt, das Filtrat — zuletzt unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure — im Wasserbade zur Trockne verdampft. Nach dem Befeuchten und Erwärmen mit Salzsäure scheidet man die Kieselsäure ab (S. 371) und bringt das Filtrat auf 1000 CC. Von dieser Lösung dienen:

a. 200 CC. (entsprechend 60 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde) zur Bestimmung von Eisenoxyd*), Manganoxydul, Thonerde,

*) Enthält die Erde Eisenoxydul, so muss man eine besondere Portion der Feinerde mit Salzsäure ausziehen und in der Lösung das Eisenoxydul nach §. 112. 2. b. bestimmen. Zieht man, nach Umrechnung auf gleiches Erdgewicht, das Oxydul von der oben in a. gefundenen Gesammtmenge des Eisens ab, so ergibt sich das als Oxyd vorhandene Eisen.

erde, Kalk und Magnesia. Man wendet hierzu eine der in §. 161 angegebenen Methoden, bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd namentlich die in §. 161. 2. (112) beschriebene an. Man beachte dabei, dass durch essigsaures Natron mit dem Eisenoxyd und der Thonerde auch alle Phosphorsäure gefällt wird, und dass man somit von dem geglühten und gewogenen Niederschlage deren Gewicht abziehen muss, um die Summe des Eisenoxyds und der Thonerde zu erfahren.

b. 300 CC. (entsprechend 90 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde) zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. Man fällt zu dem Ende zunächst die erstere durch in geringem Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbaryum. Zur Bestimmung der Alkalien entfernt man den grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen, fällt dann mit reiner Kalkmilch und verfährt überhaupt nach Seite 689, letzter Absatz. Man kann auch zunächst durch Ammon, dann durch kohlensaures und oxalsaures Ammon fällen und Magnesia und Alkalien schliesslich nach §. 153. (18) oder (21) trennen. Diese Methode setzt aber eine sorgfältige Prüfung der Oxalsäure und des oxalsauren Ammons voraus, welche sehr häufig kalihaltig sind und in Folge dessen nach dem Glühen einen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlassen.

c. 300 Grm. zur Bestimmung der Phosphorsäure. Bei der grossen Menge von Eisenoxyd, welche sich in der Lösung zu finden pflegt, scheidet man die meist geringe Menge Phosphorsäure zweckmässig erst nach der Seite 345 γ. angeführten Methode in Verbindung mit wenig Eisenoxyd und einem Theil der Thonerde ab und bestimmt sie alsdann in der salpetersauren Lösung des so erhaltenen Niederschlages nach Seite 333 β.

Bei sehr humusreichen Bodenarten führt das beschriebene Verfahren nicht zum Ziele, indem die grosse Menge der in Lösung befindlichen organischen Materien die Fällung der Hydrate wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde beeinträchtigen. Es lassen sich nun wohl durch Abdampfen und Glühen die organischen Materien beseitigen, dann aber gehen das Eisenoxyd und die Thonerde in den sehr unangenehmen Zustand ganz schwerlöslicher basischer Salze über. Man schlägt daher in einem solchen Falle zweckmässiger folgendes Verfahren ein:

1. 300 CC. der salzsauren Lösung dienen zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien; wesentliche Abweichungen von dem oben in b. beschriebenen Verfahren sind dabei nicht erforderlich.

2. 500 CC. werden in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt. Man bringt das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne, glüht bis zur Zerstörung der organischen Substanzen, weicht mit Wasser auf, giesst die Lösung in einen Kolben ab, erwärmt das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäss gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung, vereinigt schliesslich die

Wasserlösung mit der salzsauren Lösung, bringt dieselbe auf 500 CC. und bestimmt nun in 200 CC. die in a. genannten Bestandtheile, in 300 CC. aber die Phosphorsäure nach den oben genannten Methoden.

4. Bestimmung der in kalter Salzsäure unlöslichen, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbaren Bodenbestandtheile*).

Der in 3. beim Behandeln mit kalter Salzsäure unlöslich gebliebene Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, dann von demselben genommen. Das Filter verbrennt man, mischt die Asche mit dem Rückstand gleichmässig, bestimmt das Gewicht des Ganzen und wägt alsdann Proben von 8, von 10 und von 15 Grm. ab. Die Proben nimmt man am besten mittelst eines Theelöffels aus der Masse heraus. Man hat dabei stets zu beachten, dass ein Pulver wie das vorliegende durch Rütteln leicht ungleichförmig wird, indem der gröbere Theil mehr nach unten, der feinere mehr nach oben gelangt.

a. Die Probe von 8 Grm. glüht man bei Luftzutritt und wägt den Rückstand. Nach Berechnung vom Theil aufs Ganze erfährt man so die Gesammtmenge der in Salzsäure unlöslichen Mineralbestandtheile des Bodens.

b. Die Probe von 10 Grm. kocht man mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Natronlauge mehrmals aus. Im Filtrate bestimmt man die Kieselsäure (§. 140). Die hier gefundene kann solche sein, welche beim Behandeln der Erde mit Salzsäure aus zersetzbaren Silicaten hydratisch abgeschieden wurde, oder solche, welche dem Thon des Bodens als Hydrat beigemengt war (S. 778. f.).

*) E. Wolff lässt der Behandlung mit Schwefelsäure eine Erschöpfung des Bodens mit kochender Salzsäure vorangehen. Da durch kochende Salzsäure durchschnittlich eine fünf- bis sechsmal grössere Menge von Alkalien und auch weit mehr Eisenoxyd und Thonerde gelöst wird, als durch die kalte Salzsäure, so genügen zur Darstellung dieser Lösung im Allgemeinen 150 Grm. des lufttrockenen Bodens. Diese werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 CC. concentrirter Salzsäure übergossen, die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt und eine Stunde lang in mässiger Kochhitze gehalten, hierauf mit etwa einem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt und auf das Filter gegossen. Der Rückstand wird im Kolben dreimal mit Wasser ausgekocht, dann auf das Filter gebracht und hier noch weiter mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Verwendung der nach Abscheidung der Kieselsäure bis auf 1000 CC. verdünnten Lösung zur Bestimmung der verschiedenen Stoffe kann auf gleiche Weise geschehen, wie bei der durch kalte Salzsäure bewirkten Lösung angegeben ist. Um jedoch für die Phosphorsäurebestimmung eine grössere Menge von Material zu gewinnen, kann man den in b. erhaltenen Ammoniakniederschlag, nach erfolgter Auflösung, der Flüssigkeit c. zusetzen. — Bei der Berechnung sind die durch kalte Salzsäure löslichen Bestandtheile von den in heisser Salzsäure gelösten abzuziehen. Die Differenzen bezeichnen die Quantitäten der einzelnen Bestandtheile, welche nicht durch kalte, wohl aber durch kochende Salzsäure ausziehbar sind.

c. Die Probe von 15 Grm. wird mit 75 Grm. concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und damit erwärmt, bis die überschüssige Säure beinahe verdampft ist und die Masse die Form eines trockenen Pulvers angenommen hat. Nach dem Anfeuchten mit concentrirter Salzsäure wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und filtrirt. In der Flüssigkeit bestimmt man alsdann etwa in Lösung übergegangene Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien nach den in 3. angegebenen Methoden.

Der bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Rückstand wird getrocknet (nicht geglüht), unter Zufügen der Filterasche mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welcher man etwas Natronlauge zugefügt hat, wiederholt ausgekocht und jedesmal heiss abfiltrirt. In der so erhaltenen Lösung bestimmt man die Kieselsäure (§. 140). Die hier erhaltene, nach Abzug der in 4. b. gefundenen, gehört dem Thon des Bodens an; denn es ist der Hauptsache nach der thonige Bestandtheil des Bodens, welcher der kalten Salzsäure widersteht, von Schwefelsäure aber zersetzt wird.

Der beim Auskochen mit Natronlauge und kohlensaurem Natron gebliebene Rückstand wird mit grosser Sorgfalt andauernd ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen. Nach Berechnung des Theils aufs Ganze stellt er die Summe der in Salzsäure unlöslichen und durch Schwefelsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile dar.

5. Analyse der in kalter Salzsäure unlöslichen und durch Schwefelsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile.

Von dem in 4. c. erhaltenen unlöslichen Rückstande werden 4 bis 5 Grm. im Achatmörser auf Feinste zerrieben und mit Wasser nach und nach vollständig abgeschlämmt. Die geschlämmte Masse wird getrocknet, schwach geglüht und gleichmässig gemengt. Etwa 3 Grm. schliesst man alsdann mit Fluorwasserstoff auf (S. 374 oder 375) und bestimmt dann die vorhandenen Basen. — Soll die Kieselsäure nicht bloss aus der Differenz, sondern direct bestimmt werden, so verfährt man mit dem Reste des geschlämmten Pulvers nach S. 372. *α*.

6. Bestimmung der in schwächeren Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile, als Ergänzung.

Da die in der Natur auf den Boden einwirkenden Lösungsmittel von weit schwächerer Art sind, als diejenigen, welche bei der bis jetzt besprochenen Art der Analyse angewandt worden sind, so fügt man zweckmässig der Angabe der in Salzsäure löslichen Bestandtheile als Ergänzung hinzu, ein wie grosser Theil derselben schon in reinem, in kohlensaurem und in Kohlensäure und Chlorammonium enthaltendem Wasser löslich ist.

a. Man übergiesse 500 Grm. der lufttrockenen Feinerde in einer Flasche mit soviel Wasser, dass dessen Menge — einschliesslich der im

lufttrockenen Boden bereits enthaltenen, bei 125° C. entweichenden Quantität — 1500 CC. beträgt, schüttelt häufig und filtrirt nach dreimal 24 Stunden 750 CC. Flüssigkeit klar ab; das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale, zuletzt im Wasserbade, eingedampft, der Rückstand bei 125° C. getrocknet, gewogen, sodann geglüht und nach Behandlung mit kohlensaurem Ammon und schwachem Glühen wieder gewogen. Ersteres Gewicht giebt die Gesammtmenge der aus 250 Grm. Erde durch Wasser ausgezogenen Bestandtheile, letzteres deren unverbrennlichen und nicht flüchtigen Theil an.

b. Sollen die durch kohlensaures Wasser ausziehbaren Bestandtheile näher erforscht werden, so behandle man nach Wolff 2500 Grm. der lufttrockenen Feinerde unter Berücksichtigung der in ihr schon vorhandenen Feuchtigkeit mit 8000 CC. reinem Wasser und ausserdem mit 2000 CC. Wasser, welches vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gesättigt worden ist. Man lässt in verschlossener Flasche unter häufigem Umschütteln 7 Tage lang stehen, giesst dann $^3/_4$ der Flüssigkeit, also 7500 CC., von dem Bodensatze ab und filtrirt, wenn nöthig, mehrmals durch doppelte Filter. Das klare Filtrat wird unter Zusatz von etwas Salzsäure, zuletzt auch von einigen Tropfen Salpetersäure, zur Trockne eingedampft. Nach Abscheidung der Kieselsäure bestimmt man in der Flüssigkeit, ohne eine Theilung derselben vorzunehmen, die etwa vorhandenen Spuren von Eisenoxyd und Thonerde, den Kalk, die Schwefelsäure, die Magnesia, das Kali und Natron. Die Phosphorsäure ist in diesem Auszuge meist nur in so kleiner Menge vorhanden, dass man auf ihre Bestimmung verzichten muss.

c. Das in b. beschriebene Verfahren kann man auch anwenden, wenn man die Einwirkung Chlorammonium enthaltenden Wassers oder die gleichzeitige Einwirkung von Chlorammonium und Kohlensäure erforschen will. Wolff räth, dem Wasser, beziehungsweise dem kohlensauren Wasser, so viel Chlorammonium zuzusetzen, dass auf je 1000 CC. vorhandenes Wasser 0,5 Grm. Chlorammonium kommen.

7. Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff findet sich im Boden, ausser in Form von Kohlensäure, in organischen Substanzen und zwar grösstentheils in solchen, welche bereits durch Vermoderung und Verwesung in Humus (Ulmin, Humin, Ulmin-, Humin-, Geïnsäure etc.) übergegangen sind. Man kann sich begnügen mit einer Ermittelung des Gesammtkohlenstoffs, welcher in organischen Materien enthalten ist, oder auch ergänzende Bestimmungen zufügen bezüglich des in einer Lösung von kohlensaurem Natron löslichen Theiles (Humussäuren), sowie des beim Kochen mit Kalilauge löslich werdenden Theiles (Humuskohle) und endlich der zuweilen vorkommenden wachsartigen und harzigen Substanzen.

a. Die Bestimmung des gesammten in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs kann ausgeführt werden durch Elementaranalyse (§. 191.) der bei 125° C. getrockneten Feinerde, wobei zu beachten, dass von der erhaltenen Kohlensäure die abzuziehen ist, welche sich in Form kohlensaurer Salze findet, — oder durch Oxydation des Kohlenstoffs mittelst Chromsäure nach dem Verfahren, welches S. 820 beschrieben und durch Abbildung des betreffenden Apparates erläutert ist. — Auf 1 Grm. organische Substanz (deren Menge sich aus dem Glühverlust schon einigermaassen beurtheilen lässt) nehme man 17 Grm. Chromsäure, 25 CC. concentrirte Schwefelsäure und etwa 14 CC. Wasser. Bei Anwesenheit kohlensaurer Salze erhitzt man die Erdprobe erst mit Wasser und etwas Schwefelsäure. Zur Absorption des Chlors, welches aus den Chlormetallen der Erde entsteht, schaltet man zwischen *c* und *f* (Fig. 180 S. 820) ein mit Eisendraht und Eisenpulver gefülltes Rohr ein. — Je 58 Thle. Kohlenstoff entsprechen nach Fr. Schulze im Durchschnitt 100 Thln. organischer Materie im Boden. Je 60 Thle. entsprechen 100 Thln. Humussubstanzen. Bestimmt man diese nach b. und c., so erfährt man die Menge der noch nicht in Humussubstanzen übergegangenen organischen Materien, indem man nach dem zuletzt angegebenen Verhältnisse berechnet, wie viel Kohlenstoff den vorhandenen Humussubstanzen entspricht, und für 58 Thle. des übrigbleibenden Kohlenstoffs 100 Thle. sonstige organische Materien in Rechnung bringt.

b. Bestimmung der Humussäuren*) (Ulmin-, Humin-, Geïnsäure). Man digerirt 10 bis 100 Grm. der lufttrockenen Erde (je nachdem die qualitative Analyse viel oder wenig Humussäuren nachgewiesen hat) bei 80 bis 90° C. einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt alsdann. — Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur beginnenden schwach sauren Reaction. — Hierdurch werden die Humussäuren in Gestalt brauner Flocken abgeschieden. — Man filtrirt sie auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, bis das Waschwasser anfängt sich zu färben, trocknet und wägt sie. Alsdann verbrennt man sie, zieht die Asche (nach Subtraction der Filterasche) vom erst erhaltenen Gewicht ab und bringt die Differenz als Humussäuren in Rechnung.

c. Bestimmung der sogenannten Humuskohle (Ulmin und Humin). Man kocht eine der in b. genommenen Menge gleiche Quantität Erde mit Kalilauge in einer Porzellanschale einige Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt**) und wäscht aus. — Im Filtrat bestimmt man die Gesammtmenge der Humussäuren wie in b. — Die Differenz der in b. und c. erhaltenen Gewichte drückt die Quantität der Humussäure aus, welche beim Kochen mit Kali

*) Betreffend die Bestimmung der organischen Bestandtheile vergleiche Otto in Sprengel's Bodenkunde S. 430 ff., sowie Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241 ff.

**) Ist die Quantität der Humuskohle sehr bedeutend, so giesst man nur die Flüssigkeit durch das Filter, den Rückstand hingegen kocht man mit frischer Kalilauge und bringt erst dann Alles auf das Filter.

aus Ulmin oder Humin gebildet wurde. Man pflegt sie als **Humuskohle** in Rechnung zu bringen *).

d. **Bestimmung wachsartiger und harziger Substanzen.** Will man auch diese Substanzen, welche nur in manchen Bodenarten (Heideerde, Brucherde etc.) in bemerklicher Menge vorkommen, einer genaueren Bestimmung unterwerfen, so trocknet man 100 Grm. der Erde im Wasserbade, kocht sie zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol aus, bringt die Filtrate in einen Kolben und destillirt den Weingeist zur Hälfte ab. — Man lässt jetzt erkalten. Etwa vorhandenes Wachs scheidet sich alsdann ab. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit kaltem Weingeist aus und bestimmt sein Gewicht. — Das Filtrat verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Wasser, bis aller Weingeist entfernt ist, wäscht das ausgeschiedene Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt es. — (Sind die Quantitäten des Wachses und Harzes irgend erheblich, so muss deren Summe von dem Gewichte der Humussäuren abgezogen werden, da dieselben oben in Gemeinschaft mit Wachs und Harz gewogen wurden.)

8. Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens.

Stickstoff kann sich im Boden in drei verschiedenen Verbindungszuständen befinden: als Salpetersäure (beziehungsweise salpetrige Säure), als Ammon und in organischen Verbindungen. Es genügt zur Kenntniss eines Bodens nicht, dessen gesammten Stickstoffgehalt zu ermitteln. Die Bestimmungen müssen sich auch auf den Verbindungszustand erstrecken.

a. *Bestimmung der Salpetersäure.*

Eine 1000 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde wird mit so viel Wasser übergossen, dass

*) In dem auf S. 864 genannten Entwurf zur Bodenanalyse von E. **Wolff** ist nur eine ergänzende Bestimmung bezüglich der kohlenstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens in Aussicht genommen, nämlich die Ermittelung des in Wasser und in Alkalien löslichen Humus, und es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass diese in den meisten Fällen genügen wird. Fr. **Schulze** kocht zur Ausführung dieser ergänzenden Bestimmung 5 Grm. Erde mit 100 CC. einer (je nach dem Humusgehalte der Erde $^1/_{10}$- bis 1 procentigen) Kalilösung, giesst das Gemisch auf ein unbenetztes Filter (statt des Papiers dient ausgeglühter feinkörniger Sand, womit die Spitze des Trichters angefüllt ist) und nimmt von dem Filtrate 1 oder 2 CC. in Arbeit. Die darin enthaltene Humusmenge wird bestimmt, indem man mit einer überschüssigen Menge übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung kocht, wobei die Humussäuren schnell und vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden, und nach Ansäuern mit Schwefelsäure mittelst einer titrirten Lösung von Oxalsäure bestimmt, wieviel übermangansaures Kali noch unzersetzt geblieben, — das zersetzte hat zur Oxydation der Humussäuren gedient und ist deren Menge proportional. Eine ausführliche Beschreibung des angedeuteten Verfahrens hat Fr. **Schulze** in Aussicht gestellt.

die Gesammtmenge desselben einschliesslich der im Boden schon vorhandenen Feuchtigkeit 1500 CC. beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden lang stehen, filtrirt dann durch ein trockenes Filter 1000 CC. möglichst klar ab und concentrirt dieselben durch Eindampfen auf ein kleines Volumen. Man bringt in eine Messröhre, giesst Wasser zu, bis die Flüssigkeit 40 CC. beträgt, und bestimmt in je 20 CC. (entsprechend 333,33 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde) die Menge der Salpetersäure. — Da in dem Wasserauszuge organische Materien enthalten sind, so müssen solche Methoden gewählt werden, bei denen jene nicht störend einwirken. Es empfiehlt sich hierzu von älteren Methoden die Seite 427 beschriebene Schlösing'sche, von neueren namentlich das Verfahren von Fr. Schulze*).

Das letztere beruht auf folgendem neuen und eigenthümlichen Principe. Löst man Aluminium in Kalilauge, so bildet sich Thonerde-Kali unter Wasserstoffentwickelung. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs entspricht der Menge des gelösten Aluminiums. Bringt man zu der Wasserstoff entwickelnden Mischung ein salpetersaures Salz, so erhält man weniger Wasserstoff, als man bei Abwesenheit desselben erhalten haben würde, denn ein Theil des nascirenden Wasserstoffs dient dazu die Salpetersäure in Ammoniak überzuführen ($NO_5 + 8H = NH_3 + 5HO$), und dieses Wasserstoffdeficit ist selbstredend proportional der in Ammoniak übergeführten Menge der Salpetersäure. Da nun letztere Umsetzung dann eine totale ist, wenn man den Process langsam verlaufen lässt, — da die Anwesenheit organischer Materien einen störenden Einfluss nicht ausübt, und eine kleine Menge Salpetersäure Veranlassung zu einem relativ grossen Deficit des Wasserstoffvolumens gibt, so sind alle Grundlagen einer im vorliegenden Falle anwendbaren Methode gegeben.

Ich beschreibe im Folgenden zunächst den dem Knop'schen Azotometer**) nachgebildeten Apparat, dann die Ausführung der Analyse.

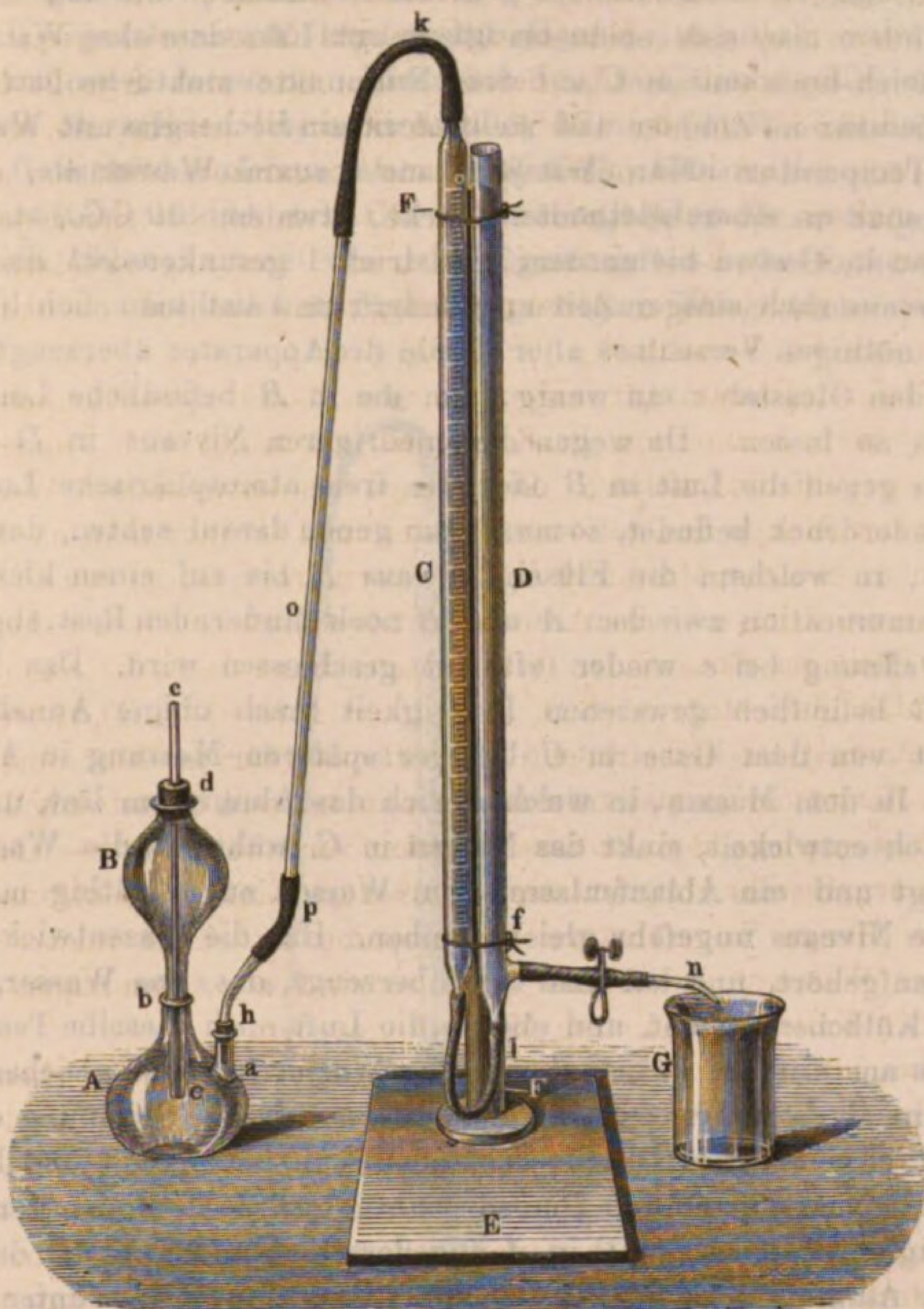
Das Stehkölbchen *A* (Fig. 184) fasst etwa 50 CC.; in seinen Hals ist das oben kugelig erweiterte Rohr *B* luftdicht eingeschliffen; der eingeschliffene Glasstab *c* schliesst die untere Oeffnung der Glasröhre vollkommen dicht; er geht durch den Kork *d* hindurch und ist so lang, dass, wenn man den gelüfteten Kork bis an das Ende des Stabes *c* emporschiebt, mittelst einer Pipette Flüssigkeit in *B* eingeführt werden kann. Zum Messen des Gases dient die in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte Röhre *C*, welche durch den Kautschukschlauch *l* mit dem nicht eingetheilten gleichweiten Rohre *D* in Verbin-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 300.

**) Chem. Centralbl. 1863. 244. — Der ursprüngliche Knop'sche Apparat unterscheidet sich von der oben abgebildeten Modification eigentlich nur darin, dass das Rohr *D* den seitlichen Tubulus unten nicht hat. Das Entfernen von Wasser aus *D* wird durch Einsaugen desselben in eine Flasche bewerkstelligt. Die neueste Modification von Rautenberg besteht darin, dass man die Röhren *C* und *D* in einen mit Wasser gefüllten Cylinder stellt, um die Temperatur des Gases beim Messen besser reguliren und bestimmen zu können.

dung steht. An dem Tubulus *f* des letzteren ist die aus der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung zum Ablassen von Wasser angebracht. Die obere

Fig. 184.



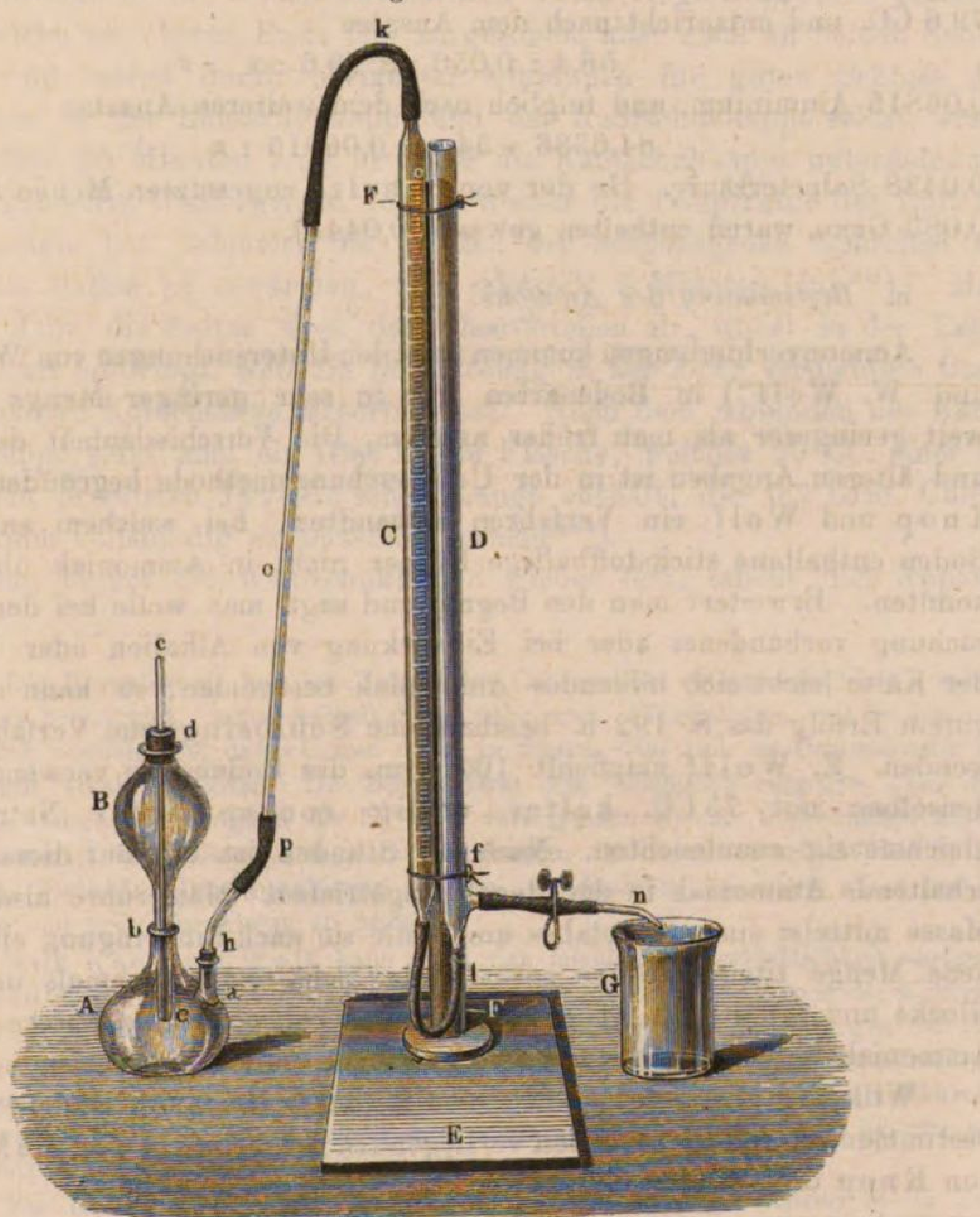
Mündung von *C* steht durch den Kautschukschlauch *k* mit einem kleinkalibrigen Glasrohr und dieses durch ein kurzes Kautschukrohr mit dem Glasrohr *h* in Verbindung, welches durch einen Kork in den Tubulus *a* eingepasst ist.

Zur Ausführung einer Versuchsreihe gebraucht man eine grössere Partie Aluminiumfeile, aus welcher man mittelst eines Magneten etwaige Stahltheilchen entfernt hat. Man beginnt damit, die Gewichtsmenge Wasserstoff festzustellen, welche eine gewogene Quantität dieses Aluminiumpulvers beim Auflösen in Kalilauge liefert. Es ist dieser Vorversuch unerlässlich, weil jede Aluminiumsorte sich in dieser Hinsicht anders verhält. Man bringt, um ihn auszuführen, in *A* eine genau gewogene Menge des Aluminiumpulvers, etwa 0,075 Grm., und giesst dazu etwas Wasser.

Andererseits bringt man genau 5 CC. Kalilauge in *B* und setzt *B* auf *A* luftdicht auf. Man giesst jetzt Wasser in *D*, bis dasselbe genau an der oberen Marke in *C*, d. h. dem Nullpunkte, steht, und verbindet alsdann *A* durch Einschieben des Röhrchens *h* in den Schlauch *p* mit dem Messapparat. Nachdem man sich nochmals überzeugt hat, dass das Wasser in *C* und *D* gleich hoch und in *C* auf dem Nullpunkte steht, beobachtet man die Temperatur im Zimmer und stellt *A* in ein Becherglas mit Wasser von gleicher Temperatur. Man lässt jetzt aus *n* soviel Wasser ab, dass das Niveau genau an einer bestimmten Marke, etwa bei 30 CC., steht, und das Niveau in *C* etwa bis zu dem Theilstrich 1 gesunken ist. Zeigen sich beide Niveaus nach einiger Zeit ungeändert, und hat man sich hierdurch von dem nöthigen Verschluss aller Theile des Apparates überzeugt, so lüftet man den Glasstab *c* ein wenig, um die in *B* befindliche Lauge nach *A* fliessen zu lassen. Da wegen des niedrigeren Niveaus in *D* die Luft in *A* sich gegen die Luft in *B* oder die freie atmosphärische Luft unter einem Minderdruck befindet, so muss man genau darauf achten, dass in dem Momente, in welchem die Flüssigkeit aus *B* bis auf einen kleinen, die freie Communication zwischen *A* und *B* noch hindernden Rest abgeflossen ist, die Oeffnung bei *e* wieder luftdicht geschlossen wird. Das Volumen der in *B* befindlich gewesenen Flüssigkeit (nach obiger Annahme also 5 CC.) ist von dem Gase in *C* bei der späteren Messung in Abzug zu bringen. In dem Maasse, in welchem sich das Aluminium löst, und Wasserstoff sich entwickelt, sinkt das Niveau in *C*, während die Wassersäule in *D* steigt und ein Ablaufenlassen von Wasser aus *n* nöthig macht, so dass beide Niveaus ungefähr gleich bleiben. Hat die Gasentwickelung in *A* ganz aufgehört, und hat man sich überzeugt, dass das Wasser, in welchem das Kölbchen *A* steht, und ebenso die Luft noch dieselbe Temperatur haben, als am Anfang, so bringt man das Wasser in *D* auf gleiches Niveau mit dem in *C*, damit wie vor Beginn des Versuchs die Spannung der Gase in *A* und *C* genau dem Drucke der freien Luft entspreche, und liest den Stand des Niveaus in *C* ab. Die so beobachtete Zahl minus der Anzahl CC. Flüssigkeit, welche aus *B* in *A* abgeflossen war, drückt die durch das aufgelöste Aluminium entwickelte Anzahl CC. Wasserstoffgas unter der obwaltenden Luftdruck-, Temperatur- und Wasserdampftensions-Einwirkung aus. — Man reducirt das abgemessene Volumen auf trockenen Zustand, 0^0 und 760^{mm} (§. 198), bringt für 1000 CC. des so reducirten Volumens 0,08961 Grm. in Rechnung und erfährt, indem man mit dem so gefundenen Gewicht des Wasserstoffs in das des angewandten Aluminiums dividirt, die Aequivalenz des fraglichen Aluminiumpulvers. Schulze fand diese z. B. für eine Sorte gleich 10,5042, d. h. 10,5042 Grm. Aluminium entwickelten 1 Grm. Wasserstoff (von vollkommen reinem Aluminium entwickeln 9,16 Grm. 1 Grm. Wasserstoff); da nun 8 Aeq. Wasserstoff = 8 einem Aequivalent Salpetersäure = 54 entsprechen, so entsprechen auch 8 . 10,5042 = 84,0336 Grm. des fraglichen Aluminiums 54 Grm. Salpetersäure.

Ich setze jetzt die Kenntniss der Aequivalenz des vorräthigen Aluminiumpulvers voraus und denke mir, es sollten an einem bestimmten anderen Tage mit Hülfe desselben Salpetersäurebestimmungen ausgeführt werden. Man beginnt damit, für diesen Tag (d. h. für die an diesem Tage herrschenden Temperatur- und Druckverhältnisse, von denen Constanz vorausgesetzt wird, weshalb zu den Versuchen ein Raum von gleichbleibender Temperatur zu wählen ist) zu ermitteln, wieviel CC. Wasserstoff ein bestimmtes Gewicht Aluminium, etwa 0,050 Grm., liefert. Nehmen wir den Fall, wir hätten gefunden 58,4 CC. Man bringt jetzt die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit (20 CC. des eingedampften wässerigen Auszuges der Erde) in das Kölbchen *A*, fügt eine gewogene Menge Aluminiumpulver

Fig. 185.



hinzu und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Salpetersäure mindestens 2 Thle. Aluminium kommen, richtet den Apparat her wie oben angegeben, und lässt nun Kalilauge anfangs nur tropfenweise nach *A* fliessen. Soll nämlich

die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak eine totale sein, also das Wasserstoffdeficit der Salpetersäure entsprechen, so muss der Auflösungsprocess des Aluminiums so geleitet werden, dass man mindestens 1 Stunde lang eine Wasserstoffentwickelung kaum bemerkt, und der ganze Process erst nach 3 bis 4 Stunden beendigt ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass Barometer- und Thermometerstand mit den anfänglichen übereinstimmen, liest man ab. Ich denke mir — einen Versuch Schulze's ins Auge fassend — es seien 0,15 Grm. des oben besprochenen Aluminiumpulvers und eine bestimmte Menge Salpeter verwendet, und 95,6 CC. Wasserstoff erhalten worden. Wie gross war die Menge der Salpetersäure? 0,15 Grm. Aluminium würden 3 . 58,4 = 175,2 CC. entwickelt haben; wir erhielten aber nur 95,6 CC., das Wasserstoffdeficit ist somit 79,6 CC. und entspricht nach dem Ansatze

$$58{,}4 : 0{,}050 = 79{,}6 : x$$

0,06815 Aluminium, und folglich nach dem weiteren Ansatze

$$84{,}0336 : 54 = 0{,}06815 : x$$

0,0438 Salpetersäure. (In der von Schulze zugesetzten Menge Salpeter, 0,083 Grm., waren enthalten gewesen 0,0443).

b. *Bestimmung des Ammons.*

Ammonverbindungen kommen nach den Untersuchungen von W. Knop und W. Wolf*) in Bodenarten nur in sehr geringer Menge vor, in weit geringerer als man früher annahm. Die Verschiedenheit der neuen und älteren Angaben ist in der Untersuchungsmethode begründet, indem Knop und Wolf ein Verfahren anwandten, bei welchem andere im Boden enthaltene stickstoffhaltige Körper nicht in Ammoniak übergehen konnten. Erweitert man den Begriff und sagt, man wolle bei der Untersuchung vorhandenes oder bei Einwirkung von Alkalien oder Kalk in der Kälte leicht sich bildendes Ammoniak bestimmen, so kann man mit gutem Erfolg das S. 192 b. beschriebene Schlösing'sche Verfahren anwenden. E. Wolff empfiehlt 100 Grm. des Bodens zu verwenden und denselben mit 75 CC. kalter völlig concentrirter Natronlauge gleichmässig anzufeuchten. Nach 48 Stunden ist das auf diese Art zu erhaltende Ammoniak in der Regel ausgetrieben. Man rühre alsdann die Masse mittelst eines Glasstabes um, stelle sie nach Einbringung eines eine neue Menge titrirter Säure enthaltenden Schälchens nochmals unter die Glocke und prüfe nach ferneren 48 Stunden, ob noch eine weitere geringe Ammoniakmenge ausgetrieben worden ist. —

Will man aber nur das in einem Boden wirklich vorhandene Ammon bestimmen, so liefert nach den vorliegenden Erfahrungen nur die Methode von Knop und Wolf richtige Resultate**).

*) Chem. Centralbl. 1860. S. 540.

**) Sie beruht auf der bekannten Einwirkung überschüssiger unterchlorigsaurer Alkalien auf Ammonsalze, in Folge welcher aller Stickstoff des Ammons in Freiheit gesetzt wird.

Man gebraucht, um sie auszuführen, zunächst ein Standgefäss von Krystallglas von etwa 500 CC. Inhalt, 15 Centimeter Höhe und 8 Centimeter Durchmesser. Der kurze Hals desselben habe 4,5 Centimeter Durchmesser im Lichten. Die Mündung lässt man abschleifen. Auf diese passt eine fingerdicke, auf beiden Seiten und auf dem Mantel abgedrehte und abgeschliffene Scheibe von Blei. Sie hat zwei Durchbohrungen, entsprechend den beiden Oeffnungen der zwei Mal tubulirten Kautschukkappe, mit welcher die Flasche zugebunden werden soll. In dieses Gefäss bringt man eine Menge lufttrockener Feinerde, welche 200 Grm. bei 125° C. getrockneter Erde entspricht, mischt 250 CC. einer gesättigten klaren Boraxlösung *) hinzu, legt den Bleideckel auf, stülpt die Kautschukkappe über, nachdem man in ihre beiden Tubulaturen 6 Zoll lange Glasröhren gesteckt hat, welche am oberen Ende fein ausgezogen, aber noch an beiden Seiten offen sind, sorgt durch geeignetes Umbinden für guten Schluss der Röhrchen in der Kautschukkappe und der Kautschukkappe selbst, stellt das Gefäss 20 Minuten lang bis über die Kautschukkappe untergetaucht in ein grösseres Wassergefäss, dessen Wasser die Temperatur der Luft im Arbeitsraum hat, schmelzt die Spitzen der ausgezogenen Röhrchen zu, ohne das Gefäss zu erwärmen, und schüttelt 5 Minuten lang**). Man bricht dann die Spitze eines der Glasröhrchen ab, wobei in der Regel etwas Luft eindringt, weil die Boraxlösung in der Erde verdichtete Gase, insbesondere Kohlensäure, absorbirt hat. Nach dem Abbinden der Kautschukkappe setzt man ein Glas in die Flasche, welches 50 CC. einer alkalischen bromirten Javelle'schen Lauge enthält, die 0,2 Grm. Chlorammonium vollständig zu zersetzen vermag***).

Man bindet die Kautschukkappe wieder fest, taucht den Apparat

*) Die Boraxlösung hat den Zweck der Contraction entgegenzuwirken, welche man stets beobachtet, wenn Aetzalkalien enthaltende Flüssigkeiten mit Bodenarten geschüttelt werden, und deren Grund darin zu finden, dass sich die Bestandtheile des Thons mit Alkali verbinden. Der Borax wirkt dem vollständig entgegen, ohne dass er der alkalischen Flüssigkeit die ihr zum vorliegenden Zwecke nothwendige Fähigkeit benimmt, Kohlensäure sicher zurückzuhalten. (Chem. Centralbl. 1860 S. 536 u. 537). Enthielte die Boraxlösung Spuren von Ammon, so wären diese zu bestimmen und später in Abzug zu bringen.

**) Nach Knop und Wolf kann man sich leicht die Geschicklichkeit aneignen, das Schütteln der Erde mit der Flüssigkeit so auszuführen, dass keines der Röhrchen verstopft wird, indem man den Inhalt der Flasche häufig vom Boden gegen die Bleiplatte schüttelt. — Die Einfügung von zwei Glasröhrchen in die Kautschukkappe hat bloss den Zweck, die Vorrichtung länger benutzen zu können. Ist ein Röhrchen durch wiederholtes Zuschmelzen und Abbrechen zu kurz geworden, so benutzt man das zweite.

***) Zur Bereitung derselben löst man 1 Thl. kohlensaures Natron in 15 Thln. Wasser, kühlt die Flüssigkeit durch Eis ab, sättigt die stets kalt zu erhaltende völlig mit Chlor und fügt starke (25procentige) Natronlauge zu, bis die Mischung beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig macht. Vor dem Gebrauche bromirt man die zu einer Versuchsreihe bestimmte Menge, indem man zu 1 Liter 2 bis 3 Grm. Brom bringt und umschüttelt.

15 Minuten lang unter das Wasser von bekannter Temperatur, schmelzt die Spitze des Röhrchens wieder zu, ohne das Gefäss zu erwärmen, schüttelt 5 Minuten lang (wobei die Lauge ausfliesst und bei Anwesenheit von Ammonsalzen, also bei Entbindung von Stickgas, die Kautschukkappe sich wölbt), versenkt den Apparat wieder 15 Minuten lang in das Wassergefäss, verbindet ihn dann mit dem Schlauche *p* des richtig vorbereiteten Azotometers, bricht die Spitze des Röhrchens im Kautschukschlauch ab und bestimmt, nachdem man sich überzeugt hat, dass die Kautschukkappe wieder fest an dem Bleiring anliegt, und dass die Temperatur der Luft sich gleich geblieben, das Volumen des Stickgases. Nachdem man es auf 0° C., 760^{mm} Druck und trockenen Zustand berechnet hat, bringt man für 1000 CC. 1,25456 Grm. in Rechnung*).

c. *Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoffs.*

Man bestimmt die Gesammtmenge des Stickstoffs durch Glühen einer lufttrockenen Bodenprobe mit Natronkalk (§. 187) und zieht den in Form von Salpetersäure und in Form von Ammoniak anwesenden Stickstoff ab. Der Rest ist, als in organischen Materien enthaltener Stickstoff, der nach 7. a. aus dem Kohlenstoffgehalte berechneten Menge der organischen Materien zuzuzählen.

9. Bestimmung des fester gebundenen Wassers.

Von der in 1. aufbewahrten bei 125° C. getrockneten Feinerde glüht man einige Gramm im schief liegenden Platintiegel, bis alle organischen Substanzen verbrannt sind, dann behandelt man den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, verdampft zur Trockne, wiederholt letztere Operation, glüht gelinde, wägt und erfährt so den Glühverlust im Ganzen. Er wird veranlasst durch das fester gebundene, bei 125° C. nicht entweichende Wasser, die organischen Substanzen und zu einem kleinen Theile auch durch die Ammonsalze und die salpetersauren Salze. Man erfährt die Menge des fester gebundenen Wassers annäherungsweise, wenn man — von der Annahme ausgehend, dass in den organischen Materien 58 Proc. Kohlenstoff enthalten sind — den gefundenen Kohlenstoff mit 1,724 multiplicirt, den Gesammtstickstoff des Bodens hinzurechnet und die Summe von dem Glühverlust abzieht (E. Wolff).

10. Bestimmung des Chlors.

Man schüttele eine 300 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde mit 900 CC. Wasser wiederholt

*) Bei kleinen Gasmengen genügt in der Regel die Correction für die Temperatur, indem die für Tension des Wasserdampfes und abweichenden Barometerstand dann auf die anzuführende Zahl kaum von Einfluss ist.

Nach 48 Stunden filtrire man 450 CC. ab, dampfe auf 200 CC. ein und fälle mit Silberlösung (§. 141).

11. Bestimmung des nicht oxydirten Schwefels.

Häufig enthalten Bodenarten geringe Mengen nicht oxydirten Schwefels, wohl grösstentheils in Form von Schwefelmetallen (Schwefelkies). Man erkennt dies leicht, wenn man eine Bestimmung der Schwefelsäure im nicht ausgeglühten Boden ausführt und sie dann wiederholt, nachdem man die zu verwendende Bodenprobe zuvor ausgeglüht hat. Die Menge der Schwefelsäure wird alsdann beim letzteren Verfahren meist höher gefunden (E. Wolff). Soll die Menge des unoxydirten Schwefels bestimmt werden, so befeuchte man 50 Grm. der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter, lasse eintrocknen und erhitze allmählich zum Glühen. Es findet unter Verglimmen vollständige Oxydation der organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten weicht man mit Wasser auf, erhitzt in einer Porzellanschale mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, filtrirt, scheidet die Kieselsäure ab, bestimmt die Schwefelsäure und zieht von der gefundenen die in §. 266. 3. gefundene Menge ab. Der Rest entspricht dem im Boden enthaltenen nicht oxydirten Schwefel.

12. Reaction des Bodens.

Als ergänzende Bemerkung ist schliesslich anzugeben, welche Reaction der Boden hat. Man legt, um dies zu ermitteln, ein mässig feuchtes Klümpchen des frischen Bodens auf empfindliches Reagenspapier, oder man übersättigt eine Portion frischer Erde in einem Trichter mit Wasser und prüft die erst ablaufenden Tropfen. Reagirt die Erde sauer, so ist zu beobachten, ob die gerötheten Stellen des blauen Lackmuspapiers ihre rothe Farbe behalten oder wieder verlieren. Letzteres wird der Fall sein, wenn die saure Reaction nur durch freie Kohlensäure bedingt ist.

13. Darstellung der Resultate.

Die Resultate der chemischen Untersuchung müssen zweckmässig dargestellt werden, wenn sie ein klares Bild von der Zusammensetzung der Erde geben sollen. Ich glaube, dass das folgende Schema den Zweck möglichst gut wird erreichen lassen. Die Zahlen sind nur so weit beispielsweise mitgetheilt, als es zum Verständniss erforderlich. Sie sind willkürlich, correspondiren aber thunlichst mit denen, welche bei der Darstellung des Resultates der mechanischen Analyse beispielsweise angenommen worden sind.

100 Thle. bei 125° C. getrockneter Feinerde enthalten:

95,70 feuerbeständige Stoffe . .	in kalter Salzsäure löslich:	Kalk Magnesia, Kali, Natron, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Kohlensäure etc.	1,80
	durch concentrirte Schwefelsäure aufschliessbar:	Thonerde Kieselsäure, Kali etc.	12,00
	durch Säuren unzersetzbar:	Thonerde, Kieselsäure etc.	

		Stickstoffgehalt	Kohlenstoffgehalt	
4,30 verbrennliche, in Glühhitze zersetzbare od. flüchtige Stoffe . .	Ammoniak	0,016	—	0,02
	Salpetersäure	0,036	—	0,14
	Humussäuren . . .	—	1,20	2,00
	Humuskohle . . .	—	0,20	0,33
	Sonstige organische Substanzen	0,050	0,58	1,00
	Chemisch gebundenes Wasser und Verlust	—	—	0,50
	Summe	0,102	1,98	100,00

7,16 Kies zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig;
2,10 Steine zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig;
5,03 Feuchtigkeit zu 100 Thln. getrockneter Feinerde gehörig (in lufttrockenem Zustande).

Hier haben endlich die ergänzenden Angaben zu folgen, betreffend die in schwachen Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile, Reaction etc.

Die Resultate der mechanischen und chemischen Analyse der Ackererde müssen nothwendig ergänzt werden durch Feststellung der wichtigsten physikalischen Verhältnisse der Erde. Zu den früher allein ins Auge gefassten (wirkliches und scheinbares specifisches Gewicht, wasserhaltende Kraft etc. etc.) wird man von jetzt an auch eine Bestimmung der Fähigkeit der Erden hinzufügen müssen, gewisse wichtige Pflanzennahrungsstoffe ihrer Wasserlösung zu entziehen, namentlich Ammoniak, gelöste Kieselsäure, Kalisalze, phosphorsaure Salze etc. — Ich begnüge mich

hier, auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht zu haben. Ausführliche Belehrungen über die Untersuchung der physikalischen Verhältnisse des Bodens liefern Schübler*) und Fr. Schulze**). Die Versuche zur Bestimmung der Fähigkeit Stoffe zu absorbiren, können nach der von v. Liebig***) angegebenen Methode ausgeführt werden. — Eine Alles zusammenfassende Belehrung bezüglich der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Bodenarten enthält der S. 864 erwähnte Wolff'sche Entwurf.

*) Grundsätze der Agricultur-Chemie Thl. II.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 241.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 113.

V. Analyse der Düngerarten.

§. 267.

Unter Düngerarten verstehe ich hier hauptsächlich solche, welche dem Urin, den Excrementen, dem Blute, den Knochen etc. der Thiere ihren Ursprung verdanken oder durch Aufschliessung von Phosphorit etc. mit Säuren dargestellt sind. — Die Untersuchung derselben hat hauptsächlich einen praktischen Zweck und erfordert demgemäss einfache Methoden. Der Werth eines Düngers ist abhängig von der Natur und dem Zustande seiner Bestandtheile. Diejenigen, auf welche besonderes Gewicht zu legen ist, sind organische Materien (charakterisirt durch ihren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt), Ammonsalze, salpetersaure, phosphorsaure, schwefelsaure, kieselsaure Salze und Chlormetalle mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis (Kali, Natron, Kalk, Magnesia). — Weit weniger klar als über die die Wirksamkeit der Düngerarten bedingenden Stoffe sind die Vorstellungen über den Zustand, in welchem sie die günstigste Wirkung thun, und offenbar lässt sich in letzterer Beziehung auch keine allgemein gültige Antwort geben, indem man bald einen Dünger wünscht, der die meisten Stoffe gelöst enthält und somit rasche Wirkung äussert (aber dann auch, in zu grosser Menge, ohne gehörige Verdünnung mit Wasser und bei trockener Witterung angewandt, zarten Pflanzen leicht Nachtheil bringen kann), bald einen solchen, welcher den Boden nur allmählich mit den den Pflanzen nöthigen Stoffen versorgt. — Bezüglich der in Wasser unlöslichen Düngstoffe wird man den Satz stets als richtig befinden, dass sich ihr Werth in dem Maasse erhöht, in welchem der Grad ihrer Zertheilung zunimmt.

Ich theile im Folgenden erst die Grundzüge einer allgemeinen (für fast alle Düngerarten anwendbaren) Untersuchungsmethode, sodann Verfahrungsarten mit, nach denen man den Guano und die aus Knochen, Phosphorit etc. dargestellten Düngerarten zweckmässig auf ihre wesentlichsten Bestandtheile prüft.

A. Allgemeines Verfahren.

§. 268.

Der Dünger wird durch Zerhacken und Zerreiben gleichmässig gemischt, dann die zu den verschiedenen Bestimmungen dienenden Portionen hinter einander abgewogen.

1. *Wasserbestimmung.* Trockne 10 Grm. bei 125° C. und bestimme die Gewichtsabnahme (§. 28). (Wohl nur in seltenen Fällen wird es nöthig sein, für das mit dem Wasser entweichende kohlensaure Ammon eine Correction anzubringen*).

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert einen gewogenen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes in einer Platinschale (§. 256. 2.) oder einem grossen schief gelegten Platintiegel bei gelinder Hitze ein, befeuchtet die Asche mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt eintrocknen, glüht gelinde und wägt.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man digerirt 10 Grm. des frischen Düngers mit etwa 300 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter (§. 50), wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 125° C. und wägt. Man erhält so die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile und aus der Differenz — nach Abzug des in 1. ermittelten Wassers — die Summe der löslichen. — Man äschert jetzt den unlöslichen Rückstand ein, behandelt mit kohlensaurem Ammon wie in 2., wägt und erfährt so die im unlöslichen und aus der Differenz auch die im löslichen Theile befindlichen fixen Bestandtheile im Ganzen.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man trocknet eine grössere Portion des Düngers und behandelt sie genau nach einer der bei der Darstellung und Analyse der Pflanzenaschen angegebenen Methoden.

5. *Ammon im Ganzen.* Man behandelt eine abgewogene Menge nach der Schlösing'schen Methode (§. 99. 3. b.**).

6. *Stickstoff im Ganzen.* Man befeuchtet eine abgewogene Menge des Düngers mit einer verdünnten Oxalsäurelösung, so dass die Masse

*) Wollte man dies thun, so trockne man den Dünger in einem in eine Röhre geschobenen Schiffchen. Die Röhre wird im Wasser- oder Luftbade auf 100° C. erhitzt, während man mittelst eines Aspirators einen Luftstrom hindurchleitet. Die eintretende Luft lässt man durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die austretende durch zwei U-förmige Röhren, welche etwas titrirte Oxalsäure enthalten. Nach Beendigung des Trocknens bestimmt man schliesslich (§. 99. 3.), wie viel Ammoniak entwichen und an die Oxalsäure getreten ist.

**) Zur Bestimmung kleiner Ammonmengen bedient man sich nicht der Normal-, sondern der Zehntel-Normal-Schwefelsäure. Die Anwendung der Oxalsäure ist weniger zu empfehlen, da eine Oxalsäurelösung unter der Einwirkung des Lichtes allmählich eine merkliche Zersetzung erleidet.

schwach sauer reagirt, trocknet sie und bestimmt entweder in der ganzen Menge oder in einer abgewogenen Portion den Stickstoff nach §. 187. Zieht man von dem im Ganzen erhaltenen den ab, der dem Ammon und der Salpetersäure entspricht, so erfährt man die Menge des in organischen Substanzen enthaltenen. In der Regel genügt es, den Stickstoffgehalt im Ganzen zu kennen.

7. *Kohlenstoff im Ganzen.* Man unterwirft einen Theil des in 1. erhaltenen getrockneten Rückstandes einer Elementaranalyse (§. 191). Enthält der getrocknete Dünger kohlensaure Salze, so ist in einer besonderen Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zieht man alsdann diese von der bei der Elementaranalyse erhaltenen ab, so bleibt die, welche aus dem Kohlenstoff organischer Substanzen entstanden ist. — Auch die S. 820 besprochene Methode — Oxydation der organischen Materien mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure — lässt sich mit gutem Erfolge anwenden. Bei Anwesenheit kohlensaurer Salze lässt man die verdünnte Schwefelsäure erst allein einwirken, bis alle Kohlensäure entwichen, bevor man die Chromsäure zufügt und den Entwickelungskolben mit dem Absorptionsapparat in Verbindung bringt.

8. *Salpetersäure.* Man behandelt eine abgewogene Menge des Düngers mit Wasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von reinem kohlensaurem Natron, welches zugesetzt wird bis zu entschieden alkalischer Reaction, filtrirt nach einiger Zeit den entstandenen Niederschlag ab, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes kleines Volum und bestimmt in aliquoten Theilen die Salpetersäure. Da in der Lösung organische Materien wohl nie fehlen werden, so wendet man die bei der Analyse der Bodenarten besprochenen Methoden an (S. 875).

9. *Schwefelverbindungen.* Enthalten Düngerarten unoxydirten Schwefel (wie dies z. B. bei dem den Canälen der Städte entnommenen Inhalt gewöhnlich der Fall), so bestimmt man in einer Probe den Gesammtschwefel nach der bei der Bodenanalyse angegebenen Methode (S. 883); — eine zweite erhitzt man mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, welche als solche zugegen ist, und findet den unoxydirt vorhandenen Schwefel aus der Differenz.

B. Analyse des Guanos.

§. 269.

Der Guano, die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, bekannt als ein ausgezeichnet kräftiger Dünger, kommt nicht allein auf den Inseln, von denen er bezogen wird, von höchst ungleichmässiger Beschaffenheit vor, sondern er wird auch häufig aus gewinnsüchtigen Absichten mit Erde, Ziegelmehl, kohlensaurem Kalk und son-

stigen fremdartigen Substanzen vermischt. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass der Guano ein bedeutender Handelsartikel ist, erklären es leicht, weshalb der Guano häufiger als andere Düngerarten Gegenstand chemischer Untersuchung wird.

Man mischt zunächst den Guano möglichst gleichmässig und bringt den zur Untersuchung bestimmten Theil in ein zu verschliessendes Pulverglas.

1. *Wasserbestimmung.* Dieselbe wird genau nach §. 268. 1. ausgeführt. Bei genauen Analysen ist das daselbst in der Anmerkung Gesagte zu berücksichtigen. — Aechter Guano verliert 7 bis 18 Proc.

2. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man äschert eine gewogene Menge im schief gelegten Porzellan- oder Platintiegel ein und wägt die Asche. — Guter Guano hinterlässt 30 bis 33 Proc., schlechter 60 bis 80 Proc., absichtlich verfälschter noch mehr Asche. Von ächtem Guano ist die Asche weiss oder grau. Gelbe oder röthliche Farbe deutet auf Verfälschung mit Lehm, Sand, Erde. Bei der anfänglichen Zersetzung durch Hitze entwickelt guter Guano starken Ammoniakgeruch und weisse Dämpfe.

3. *In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.* Man erwärmt 10 Grm. Guano mit etwa 200 CC. Wasser, filtrirt ungesäumt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und — auf Platinblech verdampft — keinen merklichen Rückstand mehr lässt, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Zieht man die Summe des Wassers und des unlöslichen Rückstandes vom Gewicht des Guanos ab, so bleibt die Summe der löslichen Bestandtheile, und äschert man den unlöslichen Theil ein und wägt die Asche, so erfährt man aus der Differenz die Summe der fixen löslichen Salze. Bei sehr guten Guanosorten beträgt der in Wasser unlösliche Rückstand 50 bis 55 Proc., bei den schlechteren Sorten dagegen 80 bis 90 Proc. Die braungefärbte wässerige Lösung ächten Guanos entwickelt beim Verdunsten Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune Salzmasse, welche der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron und Kali, Chlorammonium, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon besteht*).

*) Obgleich die Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zur Beurtheilung eines Guanos nicht ohne Wichtigkeit ist, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in Wasser löslichen Bestandtheile nach Qualität und Quantität keineswegs etwas Bestimmtes, den Guano genau Charakterisirendes sind. v. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13.) hat nämlich gezeigt, dass die Art der in Lösung gehenden Salze eine verschiedene ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit abfiltrirt. Im ersten Falle enthält die Lösung viel oxalsaures und wenig phosphorsaures neben etwas schwefelsaurem Ammon, im zweiten findet man das oxalsaure Ammon mehr oder weniger vollständig ersetzt durch phosphorsaures Ammon, und dagegen die Oxalsäure an Kalk gebunden im Rückstande. Der Grund dieses interessanten Verhaltens ist der, dass phosphorsaurer Kalk, welcher in Berührung mit oxalsaurem Ammon und Wasser kaum eine Veränderung erleidet, sehr bald, unter Bildung von phosphorsaurem Ammon, in oxal-

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen,*

5. *Ammon im Ganzen,*

6. *Stickstoff im Ganzen,*

7. *Kohlenstoff im Ganzen* und

8. *Salpetersäure*, wenn solche vorhanden, werden nach den in §. 268 angegebenen Methoden bestimmt.

9. *Kohlensäure.* Dieselbe ist nach einer der §. 139. II. angegebenen Methoden zu bestimmen. Die genauesten Resultate liefert das S. 367. e. beschriebene Verfahren. Aechter Guano enthält nur wenig kohlensaure Salze. Zeigt daher ein Guano beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starkes Aufbrausen, so kann man daraus auf eine absichtliche Verfälschung desselben mit kohlensaurem Kalk schliessen.

10. *Harnsäure.* Wünscht man den Gehalt eines Guanos an Harnsäure zu erfahren, so behandelt man den in Wasser unlöslichen Theil desselben mit schwacher Natronlauge in gelinder Wärme, filtrirt, fällt die Harnsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, sammelt sie auf einem gewogenen Filter, wäscht sie vorsichtig mit möglichst kleinen Mengen kalten Wassers aus, trocknet und wägt sie.

11. *Oxalsäure.* Das im Guano enthaltene oxalsaure Ammon[*] spielt, wie sich aus der Anmerkung zu 3. ergibt, eine wichtige Rolle bei der Auflösung des phosphorsauren Kalks im Guano. Es wird daher häufig von Interesse sein, die Menge der Oxalsäure zu bestimmen. Es geschieht am bequemsten in einer besonderen Probe nach der §. 137. d. *β*. angegebenen Methode. Man lässt zunächst etwas verdünnte Schwefelsäure auf den Guano wirken, bis alle Kohlensäure ausgetrieben, neutralisirt alsdann die Schwefelsäure mit kohlensäurefreier Natronlauge, mischt mit Braunstein und zersetzt durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure. Ich rathe die Zersetzung in dem S. 367 abgebildeten Apparate vorzunehmen und die Kohlensäure, so wie es auch dort geschieht, in gewogenem Natronkalkrohr aufzufangen.

Da es zur Feststellung des Düngerwerthes eines Guanos fast ausreichend ist, den Gehalt desselben an Phosphorsäure und an Stickstoff zu kennen, so kürzt man häufig die Guanoanalyse noch bedeutend ab und nimmt nur folgende Bestimmungen vor:

a. *Wassergehalt* (siehe 1).

b. *Aschegehalt* (siehe 2).

c. *Phosphorsäuregehalt.* Man mischt 1 Theil Guano (1 bis 2 Grm.) mit 1 Theil kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter, glüht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt, fügt Ammon

sauren Kalk übergeht, wenn schwefelsaures Ammon (oder auch Chlorammonium) zugegen ist, welches den phosphorsauren Kalk etwas löslich macht. Der gelöste Antheil wird sofort durch Oxalsäure gefällt, und das schwefelsaure Ammon hierdurch befähigt, aufs Neue auf den phosphorsauren Kalk zu wirken.

zu bis zum Vorwalten, dann Essigsäure, bis sich der phosphorsaure Kalk wieder gelöst hat, endlich — ohne zuvor die sehr geringe Menge phosphorsauren Eisenoxyds abfiltrirt zu haben — essigsaures Uranoxyd und bestimmt die Phosphorsäure nach Seite 336. c.

d. *Stickstoffgehalt*, nach §. 187. Da beim Mischen des Guanos mit Natronkalk im Mörser Ammoniak in bemerkbarer Menge entweicht, so nimmt man es besser in dem Rohre mittelst eines Drahtes vor, vergl. S. 571 *).

C. Analyse gewöhnlichen Knochenmehles.

§. 270.

Unter Knochenmehl versteht man entweder:

I. das durch Zerstampfen mehr oder weniger frischer Knochen dargestellte, oft sehr grobe Pulver, oder

II. das durch Zerstampfen mehr oder weniger verwitterter Knochen (Lesknochen) dargestellte Pulver, oder endlich

III. das Pulver solcher Knochen, welche zuvor der Einwirkung siedenden Wassers oder gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt gewesen sind (gedämpftes Knochenmehl).

I. zeichnet sich durch grobe Beschaffenheit und relativ hohen Gehalt an Fett und an leimgebender Substanz aus, II. ist weit ärmer an organischen Substanzen, III. ist fast entfettet, etwas ärmer an leimgebender Substanz und von weit feinerer Zertheilung als I. und II.

1. Man beurtheilt zunächst durch genaue Betrachtung, Sieben und Schlämmen den Grad der Zertheilung, sowie die Anwesenheit fremder Substanzen.

2. *Wasserbestimmung*, durch Trocknen einer Probe bei 125° C.

3. *Fixe Bestandtheile im Ganzen.* Man glühe etwa 5 Grm. bei Luftzutritt, bis die Asche weiss geworden, befeuchte dieselbe mit kohlensaurem Ammon, trockne, glühe gelinde und wäge den Rückstand.

4. *Fixe Bestandtheile im Einzelnen.* Man behandle die in 3. erhaltene Asche mit verdünnter Salzsäure, filtrire das Unlösliche (Sand etc.) ab und behandle die Lösung nach §. 259, um Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure zu bestimmen.

*) Den Stickstoffgehalt des Guanos in der Art zu bestimmen, dass man unterchlorigsaures Natron darauf einwirken lässt und das Stickgas misst, ist nicht anzurathen und bei guten (stickstoffreichen) Sorten ganz unzulässig. Man erhält auf diesem Wege den Stickstoff nur zum Theil als Gas, denn der des oxalsauren Ammons und der Harnsäure wird nicht vollständig entbunden (W. Knop und W. Wolf, Chem. Centralbl. 1860. S. 264).

5. *Stickstoffgehalt.* Man glüht 0,5 bis 0,8 Grm. mit Natronkalk (§. 187).

6. *Fettgehalt.* Man erschöpft 5 Grm. der nöthigenfalls möglichst fein zerstossenen Knochen durch Auskochen mit Aether und trocknet den Rückstand bei 125° C. Die Gewichtsabnahme weniger der in 1. gefundenen Feuchtigkeit ist gleich dem Fettgehalt. Zur Controle kann man den Aether abdestilliren und das zurückbleibende Fett wägen (wobei jedoch genau darauf zu achten, dass nicht ein Wassertropfen unter dem Fette bleibt).

7. Die *leimgebende Substanz* ergibt sich aus der Differenz, wenn man fixe Bestandtheile, Kohlensäure, Wasser und Fett vom Ganzen abzieht.

8. Den Gehalt an *Kohlensäure* ermittelt man nach Seite 367. e.

D. Analyse des sogenannten Superphosphates.

§. 271.

Um in Substanzen, welche basisch-phosphorsauren Kalk in einem schwerer löslichen Zustande enthalten, die Phosphorsäure löslich und somit den Pflanzen rascher zugänglich zu machen, verwandelt man jene in sogenanntes Superphosphat, d. h. man lässt eine bestimmte Menge Säure, in der Regel Schwefelsäure (seltener diese sammt Salzsäure), auf sie einwirken und erzeugt so schwefelsauren Kalk, beziehungsweise Chlorcalcium, und Phosphorsäurehydrat*).

Körper, welche zur Darstellung von Superphosphat dienen, sind namentlich: gebrauchte Knochenkohle aus Zuckerfabriken, Koprolithen, Phosphorit, Baker-Guano, gefällter basisch-phosphorsaurer Kalk aus Leimlederfabriken, seltener Knochenmehl.

Da man selten so viel Säure verwendet, um alle Phosphorsäure in Freiheit zu setzen, so stellen die Superphosphate meist Gemenge dar, welche schwefelsaurem Kalk (auch wohl Chlorcalcium), basisch-phosphorsauren Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, Phosphorsäurehydrat, Wasser, und häufig Kohle oder organische Materien und in diesen Stickstoff enthalten. Sie sind von sehr ungleicher Beschaffenheit je nach verwandtem Material und Bereitung, kommen aber alle darin überein, dass sie a. aus in Wasser leicht löslichen, b. aus in Wasser schwer löslichen und c. aus in Wasser unlöslichen Bestandtheilen bestehen. Da es nun zur Beurtheilung des Werthes der Superphosphate durchaus erforderlich ist, dass man nicht allein die Bestandtheile überhaupt, sondern auch ihre Verbindungsweise und somit ihr Verhalten zu Lösungsmitteln kennt, so gestaltet sich die Analyse etwas umständlicher.

1. Man trocknet etwa 3 Grm bei 160 bis 180° C. — der Gewichts-

*) Vergl. Reinh. Weber, Pogg. Annal. 109. 505.

verlust drückt a. die Feuchtigkeit, b. den Wassergehalt des Gypses aus.

2. Man reibt mit Hülfe eines Pistilles in einer Schale 10 Grm. des ungetrockneten Superphosphates mit kaltem Wasser an, so dass vollständigste Zertheilung aller Klümpchen eintritt, lässt absitzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filter ab und wiederholt das Extrahiren mit kaltem Wasser so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Wasserlösung bringt man auf 500 CC., den Rückstand trocknet man zunächst etwa bei 100° C.

3. Von der wässerigen Lösung, welche häufig durch organische Materien gelb gefärbt erscheint, misst man vier Portionen ab: a, b und c zu 100 CC., d zu 200 CC.

a verdampft man in einer Platinschale, setzt nach einiger Zeit dünne Kalkmilch vorsichtig zu, bis die Masse eben deutlich alkalisch reagirt, verdampft, trocknet den Rückstand bei 180° C., wägt, glüht alsdann und bestimmt so aus der Gewichtsabnahme die Menge der in die Wasserlösung übergegangenen organischen Materien. Den Rückstand kocht man einmal mit reinem Kalkwasser, dann mit Wasser aus, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit ein wenig Chlorbaryum, dann Baryt und Kalk durch kohlensaures Ammon und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle §. 153. (16).

b fällt man mit Chlorbaryum und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich (§. 132. I. 1.).

c dient zur Bestimmung etwa anwesenden Chlorwasserstoffs nach §. 141. Bei Anwesenheit von viel organischen Materien zerstört man diese wie in d.

d verdampft man unter Zusatz von etwas im Ueberschuss zugesetztem kohlensaurem Natron und ein wenig salpetersaurem Kali in einer Platinschale zur Trockne. Den Rückstand glüht man gelinde, weicht ihn mit Wasser auf, spült in ein Becherglas, fügt Salzsäure zu und erwärmt bis sich Alles gelöst hat. Die klare Flüssigkeit versetzt man mit Ammon, dann mit Essigsäure im Ueberschuss, filtrirt das phosphorsaure Eisenoxyd ab, theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Phosphorsäure mit Uranlösung gewichtsanalytisch nach §. 134. c. oder — wenn es mehr auf rasche Ausführung als auf hohen Grad von Genauigkeit ankommt — maassanalytisch nach §. 134. f., — im anderen Kalk und Magnesia, §. 154. 6. b. (33).

4. Den in Wasser unlöslichen Rückstand bringt man in eine gewogene Platinschale, fügt die Asche des Filters hinzu, trocknet bei 180° C. und wägt. Man erfährt so zunächst die Gesammtmenge der von Wasser ungelöst gebliebenen Stoffe. Glüht man jetzt gelinde bei Luftzutritt, bis alle organische Materie und Kohle verbrannt ist, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme deren Menge.

5. Den in 4. erhaltenen Rückstand kocht man mit verdünnter Salz-

säure, verdünnt nach längerer Einwirkung mit Wasser, filtrirt, bringt das Filtrat mittelst des Waschwassers auf $^1/_4$ Liter und trocknet den Rückstand.

6. Von der in 5. erhaltenen salzsauren Lösung misst man 50 und 100 CC. ab. In ersteren bestimmt man die Schwefelsäure, in letzteren phosphorsaures Eisenoxyd (wenn solches zugegen), Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den 3. b. und d. angegebenen Methoden.

7. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand trocknet, glüht und wägt man. Er ist gewöhnlich nur Sand, Thon und Kieselsäure. Der Sicherheit wegen kocht man ihn aber mit stärkerer Salzsäure und beachtet, ob diese noch etwa Gyps auflöst, der dann in der Auflösung zu bestimmen wäre. Im unlöslichen Rückstande kann Kieselsäure von Thon und Sand nach §. 236 geschieden werden.

8. In 0,8 bis 1,0 Grm. des Superphosphates bestimmt man endlich den Gehalt an Stickstoff (§. 187). In der Zusammenstellung ist der Stickstoffgehalt nur als nähere Bestimmung bei den organischen Materien, in denen er schon inbegriffen ist, aufzuführen.

9. Findet sich ein Ammonsalz im Superphosphat, so bestimmt man das Ammoniak nach §. 99. 3. a.

Was die Darstellung der Resultate betrifft, so gewährt die folgende Art einen recht guten Ueberblick.

				Gehalt an wasserfreier Phosphorsäure.	Gehalt an Stickstoff.
In Wasser leicht lösliche Bestandtheile	Phosphorsäurehydrat ($3\,HO, PO_5$)		16,15	11,70	—
	Kalk . . Magnesia Eisenoxyd Kali . .	durch die freie Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden	0,50	—	—
In Wasser schwer lösliche Bestandtheile	Schwefelsaurer Kalk ($CaO, SO_3 + 2\,aq.$)		42,00	—	—
In Säuren lösliche Bestandtheile	Phosphorsäure		2,19	2,19	—
	Kalk . . Magnesia Eisenoxyd	mit der Phosphorsäure zu mehr od. weniger basischen Salzen verbunden	1,01	—	—
In Säuren unlösliche Bestandtheile . .	Thon und Sand		2,49	—	—
Organische Bestandtheile und Kohle . . .			6,51	—	0,41
Feuchtigkeit			29,15	—	—
			100,00	13,89	0,41

Man erkennt, dass man bei der Berechnung die in Lösung und Rückstand gefundenen Mengen Schwefelsäure auf Gyps berechnet und die Gypsmengen addirt. Der in der Lösung und im Rückstande übrig bleibende, d. h. nicht an Schwefelsäure gebundene Kalk wird alsdann aufgeführt wie angegeben. Ist das Superphosphat mit Schwefelsäure und Salzsäure bereitet, so ist das in die Wasserlösung übergehende Chlor auf Chlorcalcium zu berechnen, und der ihm entsprechende Kalk sammt dem an Schwefelsäure gebundenen abzuziehen von dem im Ganzen in der Wasserlösung gefundenen. Der Rest ist dann als durch Phosphorsäure gelöst, beziehungsweise damit verbunden, aufzuführen.

E. Analyse der Knochenkohle.

§. 272.

Die Knochenkohle dient in sehr ausgedehntem Maasse zur Entfärbung und Entkalkung des Dünn- und Dicksaftes bei der Runkelrübenzuckerfabrikation, sowie bei dem Raffiniren der Lösung des Colonial-Rohzuckers. Frisch bereitet ein Gemenge von Knochenerde mit 7 bis 10 Proc. Kohle darstellend, nimmt sie beim Gebrauch Kalk, Farbstoff, Schleim etc. auf, von denen sie bei dem Verfahren der Wiederbelebung durch Waschen, Behandlung mit Salzsäure, nochmaliges Waschen, Trocknen und Glühen befreit wird. Ist sie endlich gänzlich ausgenutzt, so geht sie in die Düngerfabriken über und wird dort meist zur Darstellung von Superphosphat verwandt. Da durch die vielen Operationen die Knochenkohle wesentlich verändert und mannigfach verunreinigt wird, so kommt sie von sehr ungleichem Gehalte in den Handel, und ihr Werth kann nur durch eine Analyse festgestellt werden. — Ist dies ein Grund, welcher die Knochenkohle häufig den analytischen Laboratorien zuführt, so kommt hierzu noch ein anderer, welcher eine stete Prüfung der wiederzubelebenden Knochenkohle in den Zuckerfabriken erforderlich macht. Um nämlich bestimmen zu können, wieviel Salzsäure beim Wiederbeleben der Kohle zu verwenden ist, muss man die Menge des nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalks (der in der Regel als kohlensaurer Kalk vorhanden ist) in jedem einzelnen Falle bestimmen.

Ich bespreche im Folgenden zuerst die gewöhnliche Methode der Analyse der Knochenkohle und sodann das Scheibler'sche Verfahren, welches gegenwärtig in den Zuckerfabriken meistens angewandt wird, um die Menge des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle zu bestimmen.

1. Man trocknet etwa 2 bis 3 Grm. bei 160° bis 180° C. und bestimmt aus der Gewichtsabnahme den Gehalt an Feuchtigkeit.

2. Man löst 5 Grm. in der Kochflasche *a* des S. 367 abgebildeten Apparates und bestimmt die Kohlensäure nach dem dort angegebenen Verfahren.

3. Man filtrirt die in 2. erhaltene Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet, wägt und erfährt so die Summe der Kohle, der unlöslichen organischen Stoffe und der in Salzsäure unlöslichen mineralischen Verunreinigungen (Sand und Thon). Man glüht alsdann das getrocknete Filter bei Luftzutritt, erhält so Sand und Thon als Rückstand und findet die Menge der Kohle und der unlöslichen organischen Materien aus der Differenz.

4. Das in 3. erhaltene Filtrat bringt man auf 250 CC. und bestimmt in 100 CC. Eisen, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, in 50 CC. etwa anwesende Schwefelsäure und in den letzten 100 CC. etwa anwesende Alkalien nach §. 259.

5. Eine weitere abzuwägende Menge der Knochenkohle löst man in verdünnter Salpetersäure, verdünnt und bestimmt im Filtrate etwa vorhandenen Chlorwasserstoff.

§. 273.

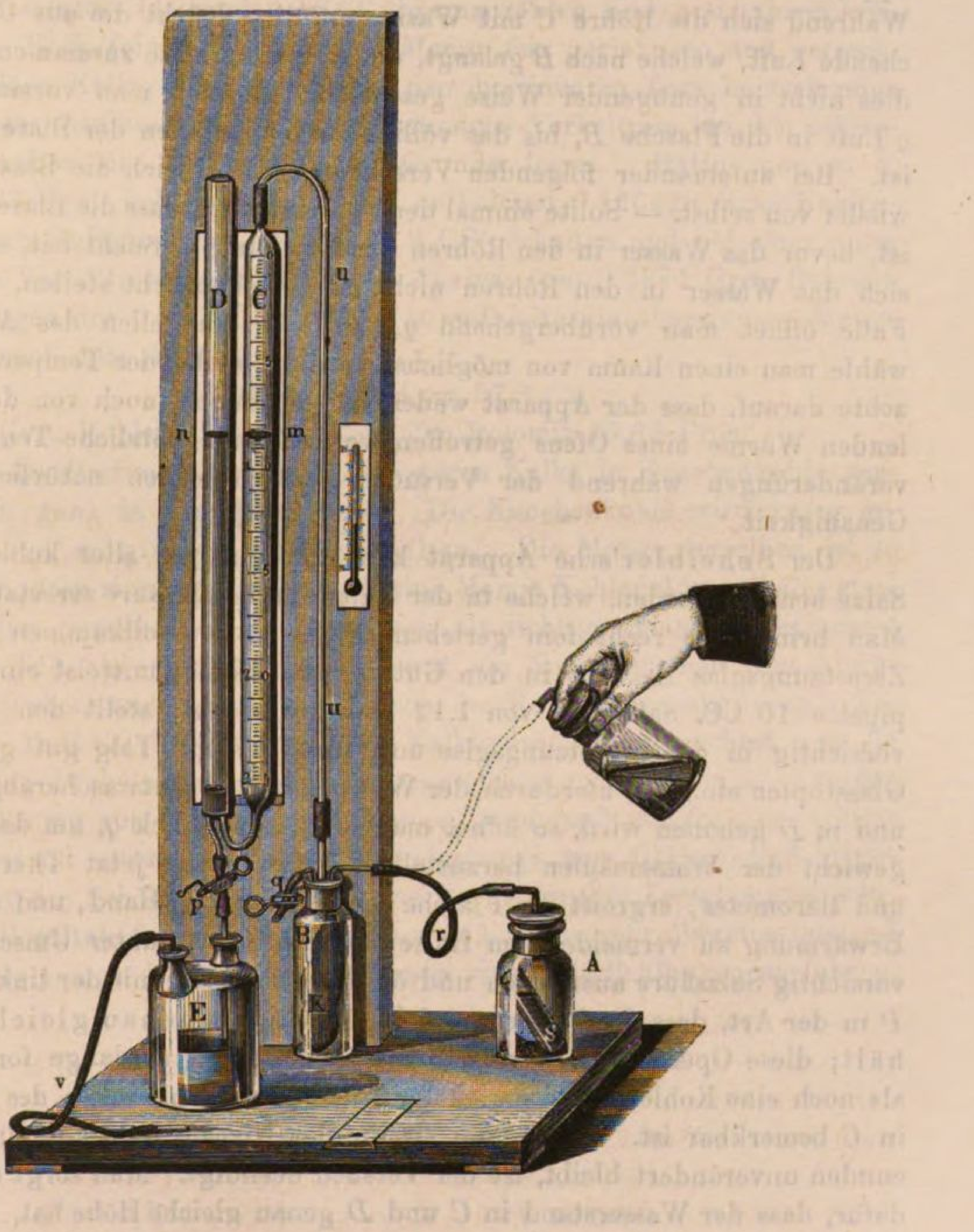
Zur Bestimmung des kohlensauren, beziehungsweise des kohlensauren und freien Kalks in der Knochenasche, wird, wie erwähnt, in den Fabriken gewöhnlich das gasvolumetrische Verfahren von Scheibler *) angewandt.

Der dazu dienende sinnreich construirte Apparat ist in Fig. 186 dargestellt. In *A* wird das zu zersetzende koklensaure Salz gebracht. Die Zersetzung geschieht durch Heben der Flasche, weil alsdann die in dem anfangs aufrechtstehenden Guttaperchacylinder *S* befindliche Salzsäure ausfliesst. Der Glasstopfen auf *A* ist gut eingeschliffen und gefettet, so dass er vollkommen luftdicht schliesst; er ist in der Mitte durchbohrt und enthält in der Oeffnung eine kurze eingekittete Glasröhre. Die entbundene Kohlensäure gelangt durch diese, den Schlauch *r* und eine in die eine Bohrung des Stopfens der Flasche *B* eingekittete Glasröhre in die mit letzterer luftdicht verbundene, in der Flasche *B* befindliche Blase *K* von postpapierdünnem Kautschuk. Die andere seitliche Bohrung des Stopfens der Flasche *B* ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen, die mittlere mit dem Glasrohre *u* verbunden. Letzteres führt zu dem Gasmessapparat. Derselbe besteht aus der graduirten, in halbe CC. eingetheilten, 150 CC. fassenden Glasröhre *C*, welche in der aus der Figur ersichtlichen Art mit der gleichweiten nicht eingetheilten Röhre *D* verbunden ist. In dem Gummistopfen am unteren Ende der letzteren befindet sich eine zweite kurze Glasröhre, die durch den mit Quetschhahn geschlossenen kurzen Kautschukschlauch *P* mit der in die Flasche *E* eingekitteten, fast bis zum Boden derselben reichenden Glasröhre verbunden ist. In den zweiten Tubulus der Flasche *E*

*) Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. von Dr. C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, Berlin 1862.

ist ein kurzes Glasrohr gekittet, an welches der Kautschukschlauch *v* befestigt ist. Die Flasche *E* ist das Wasserreservoir; öffnet man *P*, so fliesst das in den Röhren *D* und *C* enthaltene Wasser nach *E* ab, bläst man in *v*, so steigt das in *E* enthaltene Wasser durch den geöffneten Quetschhahn *P* in den Röhren auf. *E* wird anfangs durch *D* mit destillirtem Wasser fast angefüllt.

Fig. 186.



Da alle Theile des Apparates, mit Ausnahme des Zersetzungsglases *A*, dauernd verbunden bleiben, so ist es zweckmässig, dieselben an dem Holzstativ mittelst geeigneter Metallfassungen zu befestigen. Dieses Stativ trägt zugleich ein Thermometer.

Jeden Versuch beginnt man damit, die Röhren *C* und *D* bis zum Null-

punkt mit Wasser zu füllen. Es geschieht, wie erwähnt, durch kräftiges Einblasen von Luft in *v*, wobei der Stöpsel von *A* abgenommen wird. Sobald die Wassersäule etwas über dem Nullpunkte steht, schliesst man *P* und lässt alsdann durch leichtes Oeffnen desselben Wasser abtropfen, bis der Zweck erreicht ist. Dass man beim Einblasen von Luft in *v* und dem Handhaben des Quetschhahns einige Vorsicht anwenden muss, ist selbstverständlich, denn stiege das Wasser durch *u* nach *B*, so müsste der ganze Apparat auseinandergenommen und das Wasser wieder entfernt werden. — Während sich die Röhre *C* mit Wasser anfüllt, drückt die aus *C* entweichende Luft, welche nach *B* gelangt, die Kautschukblase zusammen. Sollte dies nicht in genügender Weise geschehen, so bläst man vorsichtig bei *q* Luft in die Flasche *B*, bis das völlige Zusammenfallen der Blase erreicht ist. Bei aufeinander folgenden Versuchen entleert sich die Blase immer wieder von selbst. — Sollte einmal der Fall eintreten, dass die Blase entleert ist, bevor das Wasser in den Röhren den Nullpunkt erreicht hat, so würde sich das Wasser in den Röhren nicht ins Gleichgewicht stellen. In dem Falle öffnet man vorübergehend *q*. — Beim Aufstellen des Apparates wähle man einen Raum von möglichst constant bleibender Temperatur und achte darauf, dass der Apparat weder von der Sonne, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, denn plötzliche Temperaturveränderungen während der Versuche beeinträchtigen natürlich deren Genauigkeit.

Der Scheibler'sche Apparat kann zur Analyse aller kohlensauren Salze benutzt werden, welche in der Kälte durch Salzsäure zersetzt werden. Man bringt die recht fein geriebene Probe in das vollkommen trockene Zersetzungsglas *A*, füllt in den Guttaperchacylinder mittelst einer Messpipette 10 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, stellt den Cylinder vorsichtig in das Zersetzungsglas und dreht den mit Talg gut gefetteten Glasstopfen ein. Da hierdurch der Wasserstand in *C* etwas herabgedrückt und in *D* gehoben wird, so öffnet man einen Augenblick *q*, um das Gleichgewicht der Wassersäulen herzustellen. Man notirt jetzt Thermometer und Barometer, ergreift die Flasche mit der rechten Hand, und zwar um Erwärmung zu vermeiden am Halse, hebt sie, lässt unter Umschwenken vorsichtig Salzsäure ausfliessen und öffnet gleichzeitig mit der linken Hand *P* in der Art, dass der Wasserstand in den Röhren genau gleiche Höhe hält; diese Operationen werden ununterbrochen so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwickelung und somit ein Sinken des Wassers in *C* bemerkbar ist. Erst dann, wenn das Niveau während einiger Secunden unverändert bleibt, ist der Versuch beendigt. Man sorgt nunmehr dafür, dass der Wasserstand in *C* und *D* genau gleiche Höhe hat, liest den Wasserstand ab und beobachtet, ob die Temperatur sich nicht verändert hat. Ist sie constant geblieben, so bezeichnen die abgelesenen CC. die entwichene Kohlensäure; da aber noch ein kleiner Theil derselben in der Salzsäure gelöst geblieben ist, so ist hierfür eine Correction anzubringen. Scheibler hat die geringe Menge der bei mittlerer Temperatur

in den 10 CC. Salzsäure gelöst bleibenden Kohlensäure bestimmt, und lässt auf Grund seiner Versuche zu dem abgelesenen Volum Kohlensäure 0,8 CC. hinzuzählen, ehe die entsprechenden Reductionen auf 0° C., 760^{mm} und trockenen Zustand (vergl. §. 198) vorgenommen werden. Für 1000 CC. der auf diese Weise auf die Normalverhältnisse reducirten Kohlensäure sind schliesslich 1,97146 Grm. in Rechnung zu bringen.

Will man alle Correctionen ersparen, so kann man jede Versuchsreihe mit einer Feststellung der Relation zwischen erhaltener Kohlensäure (zu welcher die gelöst bleibenden 0,8 CC. hinzuzuzählen sind) und reinem kohlensaurem Kalk (einer abgewogenen Menge fein geriebenen und getrockneten reinen Kalkspaths) für die an dem bestimmten Tage herrschenden Verhältnisse beginnen und das so gefundene Verhältniss bei den folgenden Versuchen der Berechnung zu Grunde legen. Hätte man z. B. aus 0,2737 Grm. kohlensaurem Kalk, enthaltend 0,120428 Grm. Kohlensäure, nach Zufügung der 0,8 CC. 63,8 CC. erhalten und bei einer unter denselben Verhältnissen ausgeführten Analyse von 0,2371 Grm. Dolomit, nach Zufügen der 0,8 CC., 57,3 CC., so enthielte die abgewogene Menge Dolomit nach dem Ansatze

$$63{,}8 : 0{,}120428 = 57{,}3 : x$$

0,10816 Grm. Kohlensäure und somit der Dolomit 45,62 Proc.

Bei der Bestimmung des kohlensauren Kalks in Knochenkohle verfährt man ganz in derselben Weise. Die Knochenkohle wird zuvor getrocknet und möglichst fein zerrieben. Die Menge derselben ist so zu wählen, dass man eine nicht zu kleine Menge Kohlensäure erhält; etwa 3 Grm. der getrockneten Kohle können als richtige Quantität betrachtet werden. Scheibler hat seinem Apparat ein Normalgewicht zum Abwägen beigegeben und seinem Schriftchen die Rechnungen abkürzende Tabellen. — Enthält eine Knochenkohle Kalkhydrat, so befeuchtet man die abgewogene Probe in einem Porzellanschälchen mit 10 bis 20 Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Ammon, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker (aber keineswegs zum Glühen) und bringt den Inhalt des Schälchens alsdann ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus, und in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen.

57*

VI. Analyse der atmosphärischen Luft.

§. 274.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft kommen gewöhnlich nur folgende Bestandtheile derselben in Betracht: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Bestimmungen ihres höchst geringen Gehaltes an Ammoniak und anderen Gasen, von denen manche in unendlich kleinen Spuren wohl stets in derselben enthalten sind, kommen nur ausnahmsweise vor.

Es scheint mir nicht im Einklange mit der Tendenz des vorliegenden Werkes, alle die Methoden aufzunehmen, welche bei den ausgezeichneten neueren Arbeiten von Brunner, Bunsen, Dumas und Boussingault, Regnault und Reiset und Anderen benutzt worden sind, und denen wir die genauere Kenntniss der Zusammensetzung unserer Atmosphäre verdanken. Ich würde denselben nichts hinzuzufügen haben, und es hat somit wenig Zweck, die sie enthaltenden Originalabhandlungen hier nochmals auszuziehen, zumal treffliche Beschreibungen der fraglichen Methoden sowohl im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose, Bd. II, S. 853, als auch in Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie, Bd. II, Abth. 1, S. 102 ff., im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 2. Aufl. Bd. II, S. 431 ff. und in Bunsen's „gasometrischen Methoden“ enthalten sind.

Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen Methoden zu beschreiben, welche man am besten anwenden wird, wenn atmosphärische Luft im Hinblick auf medicinische oder technische Zwecke analysirt werden soll.

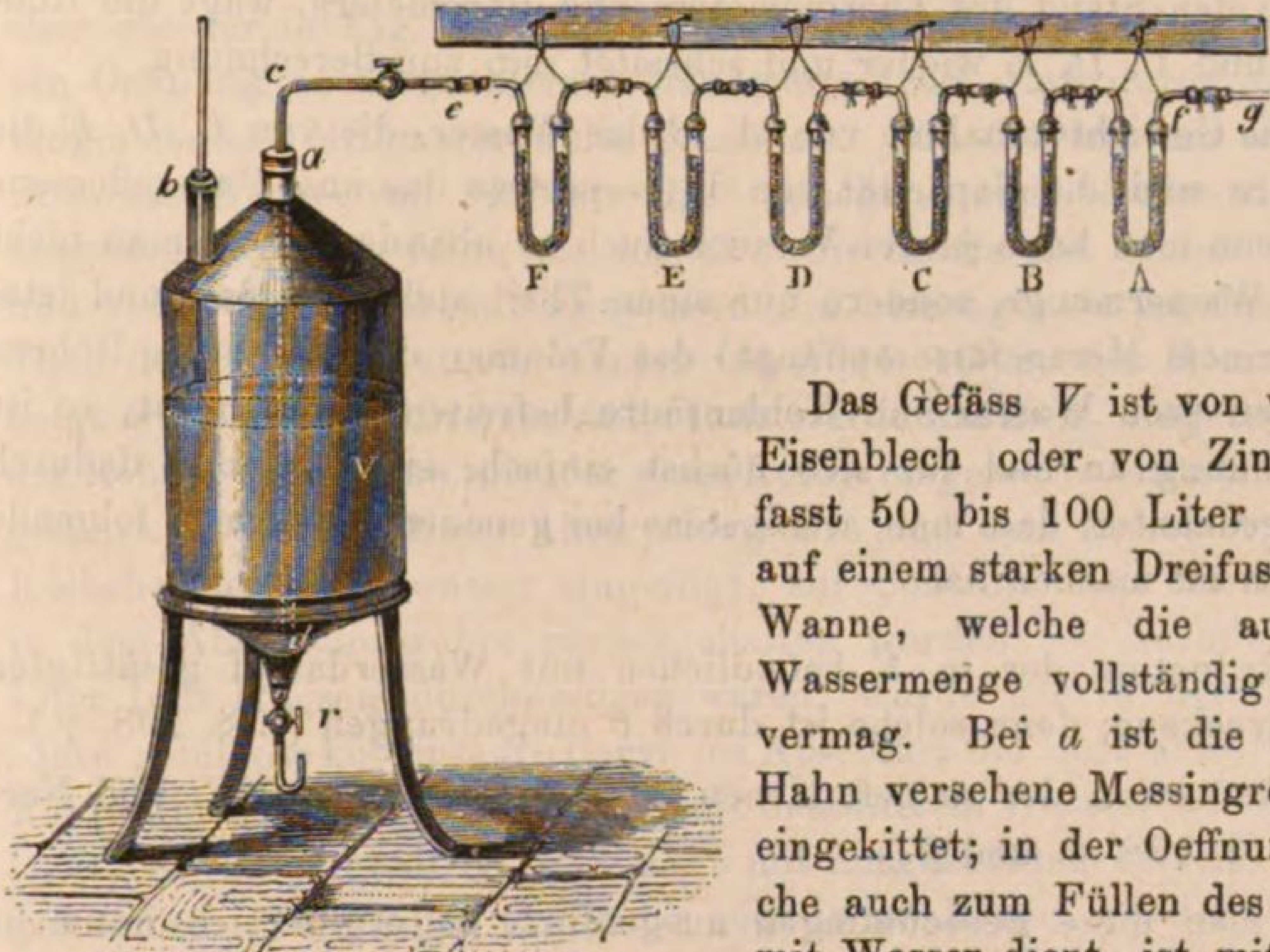
A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure.

§. 275.

Man führte früher diese Bestimmungen in der Regel nach der Methode aus, welche Brunner zuerst eingeschlagen hat, d. h. man saugte mittelst eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft mit hinlänglicher Langsamkeit durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt waren, geeignet den Wasserdampf und die Kohlensäure zurückzuhalten, und bestimmte deren Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate.

Fig. 187 stellt einen Aspirator dar, wie er von Regnault empfohlen ist.

Fig. 187.



Das Gefäss *V* ist von verzinktem Eisenblech oder von Zinkblech; es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem starken Dreifusse in einer Wanne, welche die ausfliessende Wassermenge vollständig zu fassen vermag. Bei *a* ist die mit einem Hahn versehene Messingröhre *c* fest eingekittet; in der Oeffnung *b*, welche auch zum Füllen des Apparates mit Wasser dient, ist mittelst eines mit Wachs getränkten Korkes ein bis in die Hälfte von *V* ragendes Thermometer luftdicht befestigt.

Die mit einem Hahn versehene Ausflussröhre *r* ist etwas aufwärts gebogen, damit niemals Luft von unten eintreten kann. Die Capacität des ganzen Gefässes ist ein für alle Mal dadurch ermittelt, dass man aus dem ganz gefüllten das Wasser in Messgefässe hat auslaufen lassen. Das Ende der Röhre *c* ist mit der Röhre *F*, ebenso wie die Röhren *A* bis *F* unter einander, durch Kautschukröhren luftdicht verbunden. *A*, *B*, *E* und *F* sind mit kleinen, mit concentrirter reiner Schwefelsäure befeuchteten Glasstückchen angefüllt, *C* und *D* mit feuchtem Kalkhydrate*). Mit *A*

*) Ich habe diese Füllungsweise der Röhren in Betreff des Kalks, entsprechend den ursprünglichen Angaben Brunner's, wieder adoptirt, statt der Kalilauge auf

ist endlich ein langes Rohr verbunden, welches bis zu dem Orte führt, von dem die zu analysirende Luft entnommen werden soll. Die Korke der Röhren sind übersiegelt. Die Röhren *A* und *B* sind bestimmt, der Luft ihre Feuchtigkeit zu entziehen; sie werden zusammen gewogen. Ebenso werden *C*, *D* und *E* zusammen gewogen. *C* und *D* nehmen die Kohlensäure, *E* den Wasserdampf auf, der durch die trockene Luft dem Kalkhydrat entzogen wird. *F* braucht nicht gewogen zu sein; es dient nur, um *E* dagegen zu schützen, dass nicht Wasserdampf aus *V* in die Röhre gelangt.

Nachdem der Aspirator ganz gefüllt ist, verbindet man *c* mit *F* und somit mit dem ganzen Röhrensysteme, und lässt dann durch richtiges Oeffnen des Hahns *r* das Wasser langsam ausfliessen. Da sich die Druckhöhe der Wassersäule fortwährend vermindert, so muss man den Hahn von Zeit zu Zeit ein wenig mehr öffnen, damit das Wasser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abfliesse. Hat sich das Gefäss entleert, so bemerkt man den Stand des Thermometers und Barometers, wägt die Röhren *A*, *B* und *C*, *D*, *E* wieder und schreitet nun zur Berechnung.

Da die Gewichtszunahme von *A*, *B* das Wasser, die von *C*, *D*, *E* die Kohlensäure und die Capacität von *V* (respective das aus *V* abgeflossene Wasser, denn man kann ja den Versuch auch so abändern, dass man nicht die ganze Wassermenge, sondern nur einen Theil abfliessen lässt und letzteren in einem Messgefässe auffängt) das Volumen der durch die Röhren gestrichenen (von Wasser und Kohlensäure befreiten) Luft angibt, so ist die Berechnung an und für sich höchst einfach; sie wird nur dadurch etwas ausgedehnter, dass man, wenigstens bei genauen Versuchen, folgende Correcturen zu machen hat:

α. Reduction der in *V* befindlichen mit Wasserdampf gesättigten Luft auf trockene; denn solche ist durch *c* eingedrungen (s. §. 198. *γ*.).

β. Reduction der so gefundenen trockenen Luft auf 0° C. und Normaldruck (§. 198. *α*. und *β*.).

Hat man diese Berechnungen ausgeführt, so ergibt sich nunmehr das Gewicht der in *V* eingedrungenen Luft (denn 1000 CC. trockener Luft von 0° C. und Normaldruck wiegen 1,29366 Grm.), und da auch Kohlensäure und Wasser gewogen worden sind, so lässt sich jetzt deren

Bimssteinstücken enthaltenden Röhren, weil, wie Hlasiwetz (Chem. Centralbl. 1856, S. 575) gezeigt hat, die Kalilauge nicht nur Kohlensäure, sondern auch Sauerstoff absorbirt, worauf bekanntlich H. Rose schon früher hingewiesen hatte. Ich ziehe mit Pettenkofer (Sitzungsber. der bayer. Akad. 1862. II. Heft 1. S. 59) als Absorptionsmittel für Wasser die concentrirte Schwefelsäure vor. Die Angabe von Hlasiwetz, dass dieselbe auch Kohlensäure aufnehme, fand ich nicht bestätigt. Chlorcalcium trocknet die Luft nicht ganz vollständig, auch wird aus demselben nach Hlasiwetz eine dem Ozongehalt der Luft entsprechende Spur Chlor weggeführt (a. a. O. S. 517).

Menge in Gewichtsprocenten, oder, wenn man sämmtliche Gewichte auf Volumina berechnet, auch in Volumprocenten ausdrücken.

Da Gewicht und Volumen der Absorptionsapparate im Verhältniss zu den Gewichtszunahmen, welche sie erfahren, gross sind, so muss man mindestens 25,000 CC. Luft hindurchsaugen, auch beim Wägen den Luftinhalt des Gehäuses der Wage durch grössere Chlorcalciummengen möglichst trocken erhalten und die Apparate erst längere Zeit daselbst lassen, bevor man wägt. Im anderen Falle entstehen, namentlich bei der Kohlensäure, deren Menge im Durchschnitt 10 Mal geringer ist als die des Wasserdampfes, bedeutende Fehler, vergl. Hlasiwetz (a. a. O.).

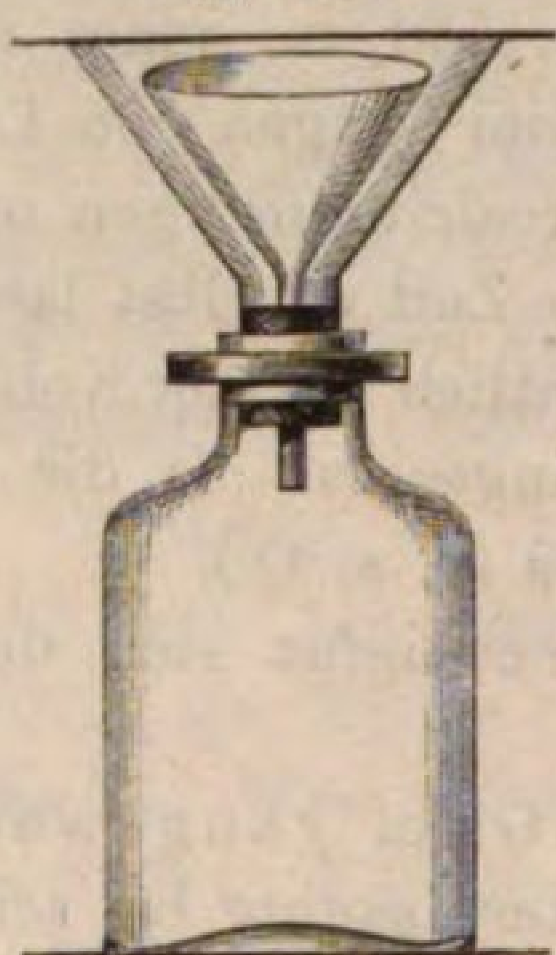
Zur genaueren Bestimmung der Kohlensäure eignet sich daher weit besser eine der beiden folgenden Methoden.

a. Von Fr. Mohr vorgeschlagenes, von H. v. Gilm*) angewandtes und genau geprüftes Verfahren. Der Letztere saugte bei seinen Versuchen mittelst eines mindestens 30 Liter fassenden Aspirators, welcher wie der in Fig. 187 abgebildete eingerichtet war, aber in einer dritten Oeffnung noch ein kleines Manometer trug, Luft durch eine 1 Meter lange, etwa 15 Millimeter weite Glasröhre. Dieselbe war am unteren Ende in einem Winkel von 140° bis 150° gebogen, oben in eine dünne Röhre ausgezogen. Man füllte sie bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und vollkommen klarem Barytwasser und befestigte sie so, dass der lange Theil des Rohres in einem Winkel von 8° bis 10° zu der Horizontalen geneigt war. Die zu untersuchende Luft wurde am nicht ausgezogenen Ende des Rohres durch eine mittelst eines Korks eingesetzte enge Glasröhre eingeführt. Zwischen dieser Absorptionsröhre und dem Aspirator waren zwei Kölbchen mit Barytwasser eingefügt, zur Controle, dass alle Kohlensäure in dem Absorptionsrohre zurückgehalten worden. — Nachdem etwa 60 Liter Luft langsam durchgesogen waren, wurde der in der Absorptionsröhre gebildete kohlensaure Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt, und die Röhre wie der Filterinhalt zuerst mit destillirtem Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt war, dann mit ausgekochtem reinem Wasser ausgewaschen. Schliesslich wurde der noch in der Röhre, wie der auf dem Filter befindliche kohlensaure Baryt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, das Chlor des entstandenen Chlorbaryums nach §. 141. b. α. bestimmt und für je 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung gebracht. — Wie leicht zu ersehen, kann man auch den Barytgehalt der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen. — Zum Abfiltriren des kohlensauren Barytes bediente sich v. Gilm eines Doppeltrichters (Fig. 188 a. f. S.); der innere Kork hat ausser der Bohrung für den Trichter noch eine seitliche Spalte, um die Luft des äusseren Trichters und der Flasche communiciren zu lassen.

*) Chem. Centralbl. 1857. S. 760.

Da bei der beschriebenen Absorptions-Vorrichtung die Luft eine Flüssigkeitssäule durchbrechen muss, so ist das Manometer zur Feststellung des wahren Luftvolumens erforderlich, sein Stand wird von dem herrschenden Barometerstande abgezogen.

Fig. 188.



Fr. Mohr*) empfiehlt als Absorptionsflüssigkeit jetzt eine Auflösung von Baryt in Kalilauge. Um sie zu bereiten, bringt man Barytkrystalle in schwache Kalilauge, löst durch Erwärmen und filtrirt von dem stets entstehenden geringen Niederschlage von kohlensaurem Baryt ab. Das klare Filtrat ist somit schon mit kohlensaurem Baryt gesättigt; auch lässt Mohr jetzt keine Glasstücke mehr in die Röhre bringen.

Diese Methode lieferte bei den von Gilm'schen Versuchen sehr übereinstimmende Resultate. Nichtsdestoweniger ist die Methode mit einer Fehlerquelle behaftet. Filtrirt man nämlich klares Barytwasser bei möglichst vollständigem Luftabschluss durch ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis im Filtrat kein Baryt mehr nachweisbar ist, giesst dann verdünnte Salzsäure auf das Filter und verdampft das so erhaltene Filtrat, so erhält man eine geringe Menge Chlorbaryum, entsprechend der kleinen Menge Baryt, welche das Papierfilter zurückgehalten hatte. Bekanntlich hat schon Al. Müller auf die Fähigkeit des Filtrirpapiers Baryt zu binden aufmerksam gemacht**).

b. Verfahren von M. Pettenkofer ***).

α. Grundlage und Erfordernisse. Das Pettenkofer'sche Verfahren besteht darin, dass man auf eine bestimmte Menge Barytwasser, dessen Stärke durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte bestimmt ist, ein bekanntes Volumen Luft in der Weise wirken lässt, dass deren Kohlensäure vollständig von dem Baryt gebunden wird. Man giesst alsdann das Barytwasser in einen Cylinder aus, lässt es bei Luftabschluss absitzen, nimmt einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt wieder ihren Gehalt an gelöstem Baryt. Berechnet man denselben vom Theil aufs Ganze, so ist die Differenz der Oxalsäure, welche man zu gleichen Mengen Barytwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure gebraucht hat, der Ausdruck für die an den Baryt getretene, also für die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Zur Absorption grösserer Kohlensäuremengen stellt man sich ein Barytwasser dar, welches im Liter 21 Grm. krystallisirtes Barythydrat †)

*) Lehrbuch der Titrirmethode, zweite Aufl. Seite 446.

**) Journ. für prakt. Chem. 83. 384.

***) Abhandl. der naturw. u. techn. Commission der k. bayer. Akad. der Wiss. II. 1. — Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplem.-Bd. pag. 1.

†) Das zur Darstellung des Barytwassers zu verwendende Barythydrat darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon

enthält, — zur Absorption geringerer Kohlensäuremengen dient ein schwächeres im Liter nur etwa 7 Grm. Barythydrat enthaltendes. Von dem stärkeren entspricht 1 CC. etwa 3 Milligrammen Kohlensäure, von dem schwächeren 1 Milligramm. — Die Barytwasser werden in der S. 789 abgebildeten Flasche aufbewahrt. Die Röhren *b* und *c* enthalten Kalilauge auf Bimssteinstücken, die Flasche *d* kann wegbleiben.

Die zur Titrirung des Barytwassers dienende Oxalsäurelösung enthalte 2,8636 Grm. reine, weder verwitterte noch feuchte krystallisirte Oxalsäure*) im Liter. 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Milligramm Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der Cubikcentimeter Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte. — Zur Feststellung der Beziehung zwischen Barytwasser und Oxalsäurelösung bringt man 30 CC. des ersteren in ein Glaskölbchen und lässt aus einer Quetschhahnbürette mit Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäurelösung allmählich zufliessen. Die Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit geschüttelt, nachdem man die Mündung des Kölbchens mit dem Daumen verschlossen hat. Als Endreaction benutzt man das Verschwinden der alkalischen Reaction auf empfindlichem Curcumapapier**). Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäurelösung auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. War man genöthigt, bei einer ersten Probe zu viele Tropfen zum Behufe der Prüfung herauszunehmen, so betrachtet man das Resultat nur als annäherndes, setzt bei einem zweiten Versuche die Oxalsäuremenge gleich bis auf 1 oder $^1/_2$ CC. zu und fängt erst dann an mit Cur-

machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen. Sobald deshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist (und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist) — reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures, die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. — Um ein Barytwasser auf Aetzkali zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas gefällten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr Oxalsäure als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Einem solchen Barytwasser muss man, um es anwenden zu können, etwas Chlorbaryum zusetzen.

*) Dieselbe wird vollkommen rein erhalten durch Zersetzung oxalsauren Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure. In Betreff des Trocknens vergl. S. 111.

**) Dasselbe ist aus kalkfreiem, ungeleimtem schwedischem Filtrirpapier und mit aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur zu bereiten. Man trocknet es in einem dunklen Raum und hebt es gegen Licht geschützt auf. Es sei citronengelb.

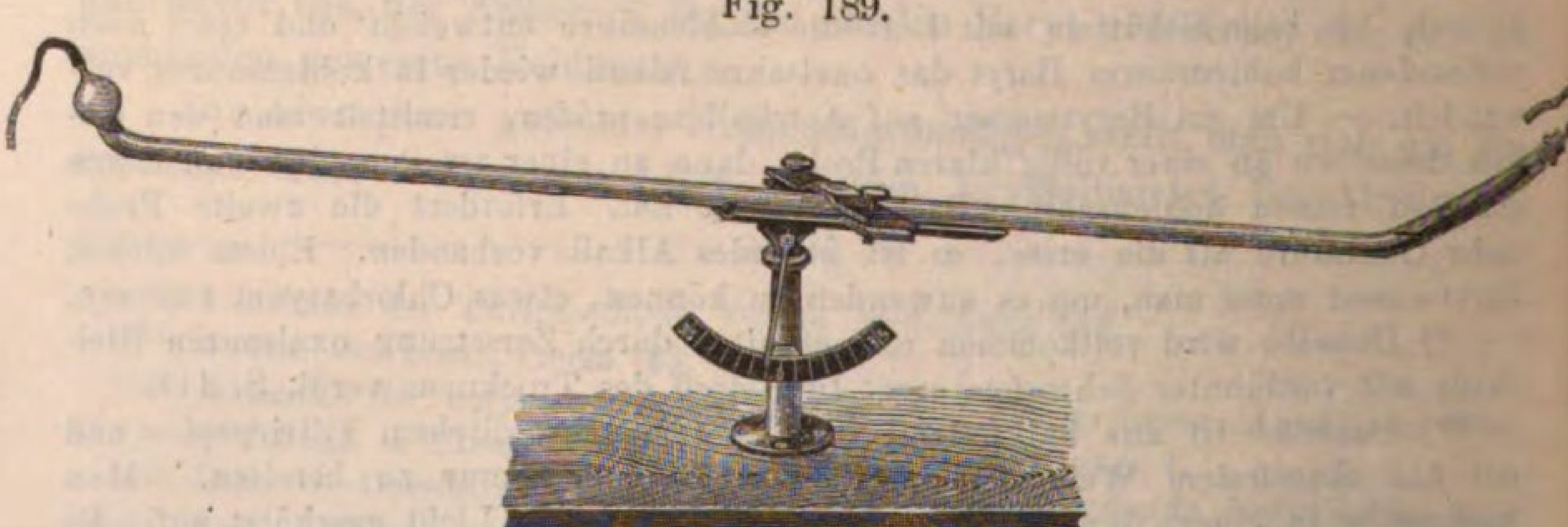
cumapapier zu prüfen. Zwei Proben stimmen bei dieser Vorsicht stets auf $^1/_{10}$ CC. überein. Bei der Empfindlichkeit der Reaction sind alle fremdartige alkalische Stoffe (Aschenstäubchen, Tabackrauch etc.) sorgfältig zu vermeiden.

β. Ausführung. Auf der eben genannten Grundlage lässt sich die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in verschiedener Weise ausführen.

aa. Man füllt eine trockene Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt (deren Capacität genau bestimmt ist) mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft, setzt 45 CC. des verdünnteren, im Betreff seines Gehaltes genau bekannten Barytwassers hinzu und schwenkt die Flasche ohne heftiges Schütteln zuweilen so, dass das Barytwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Barytwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich absetzen, nimmt 30 CC. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, titrirt mit Oxalsäurelösung, multiplicirt das verbrauchte Volumen derselben mit 1,5 (weil man von den ursprünglichen 45 CC. nur 30 CC. zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 CC. des frischen Barytwassers erhaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren Baryt übergegangenen Baryts, folglich die Menge der Kohlensäure. Ist die Luft ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure, so bedient man sich des concentrirteren Barytwassers.

bb. Man leitet auf eine geeignete Art ein zu messendes Volumen der zu untersuchenden Luft durch eine Röhre oder durch zwei Röhren, welche gemessene Mengen des titrirten Barytwassers enthalten und beendigt den Versuch in der in aa. beschriebenen Weise. — In der Regel wird man sich zum Durchleiten eines bestimmten Luftvolumens eines Aspirators (S. 901) bedienen; Pettenkofer trieb bei seinen Versuchen mit dem Respirationsapparat die Luft mittelst kleiner Quecksilberpumpen erst durch die Röhren, dann durch kleine Compteurs, um die Luftmengen zu messen. Die Form und Aufstellungsweise der Röhren ergibt sich aus Fig. 189. Er wandte zwei solcher Röhren an; die erste war 1 Meter

Fig. 189.



die zweite 0,3 Meter lang mit Barytwasser gefüllt, und zwar jene meist mit dem stärkeren, diese mit dem schwächeren. Die Röhren liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern und können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Man wählt die Schräge so, dass die einzelnen Luftblasen, welche durch den bis über die Biegung des Rohres reichenden engen Schlauch an dem kurzen Schenkel des Rohres eintreten, sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortbewegen, ohne sich zu grösseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt.

B. Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs.

§. 276.

Im Hinblick auf das oben Gesagte nehme ich von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft hier nur eine einzige und zwar das Verfahren von v. Liebig*) auf.

Dasselbe gründet sich auf die von Chevreul und von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass Pyrogallussäure in alkalischen Lösungen ein mächtiges Bestreben hat, Sauerstoff zu absorbiren.

1. Man füllt eine 30 CC. fassende, in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ CC. getheilte starke Messröhre zu $^2/_3$ mit der zu untersuchenden Luft. Der übrige Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und durch solches gesperrt. Letzteres befindet sich in einem hohen oben erweiterten Cylinder (Fig. 124, S. 592).

2. Man misst das abgeschlossene Luftvolumen (§. 12). — Soll in demselben die Kohlensäure bestimmt werden, was nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit geschehen kann, wenn die Quantität derselben einige Procente beträgt, so trocknet man zunächst die Luft durch eine eingebrachte Chlorcalciumkugel (§. 16) und misst erst dann. Soll die Kohlensäure nicht bestimmt werden, so bleibt diese Operation weg. — Man bringt nun mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze (Fig. 190) $^1/_{40}$ bis $^1/_{50}$ des Volumens der Luft Kalilauge von 1,4 specif. Gewicht (1 Thl. trockenes Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser) in die Messröhre, vertheilt durch rasches Auf- und Niederbewegen derselben die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre (Seite 592) und liest, wenn keine Raumverminderung mehr erfolgt, die Volumabnahme ab. War die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet, so gibt das verschwundene Luftvolumen die Kohlensäuremenge in der Luft an, im ande-

Fig. 190.



*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 107.

ren Falle deswegen nicht, weil die starke Kalilauge Wasserdampf absorbirt.

3. Nachdem die Kohlensäure entfernt ist, bringt man in dieselbe Röhre, vermittelst einer zweiten ähnlichen Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält*), und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickstoffes.

4. Durch die Mischung der Pyrogallussäure-Lösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Veränderung ihrer Tension; aber derselbe ist so klein, dass er ohne bestimmbaren Einfluss auf das Resultat ist. Er lässt sich übrigens leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat in die Röhre bringt.

5. Eine Ungenauigkeit geht ferner bei dem beschriebenen Verfahren daraus hervor, dass, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Messröhre, die Gasvolumina nicht absolut genau abgelesen werden können. Bei vergleichenden Analysen lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquelle ziemlich vollständig beseitigen, wenn man nahezu gleiche Luftvolumina der Analyse unterwirft**).

6. Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate der beschriebenen Methode ist trotz der genannten kleinen Fehlerquellen in hohem Grade befriedigend. Bei elf Analysen, welche v. Liebig angeführt hat, sind die grössten Differenzen im Sauerstoffgehalt 20,75 bis 21,03. Die angeführten Zahlen drücken das Resultat aus wie es gefunden wurde, ohne alle Correctionen.

*) Eine besonders vortheilhafte Methode zur Darstellung der Pyrogallussäure hat v. Liebig angegeben. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 47.)

**) Es ist bereits Seite 700 angeführt worden, dass Bunsen die Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffes in der Weise anwendet, dass er eine Papiermachékugel mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali tränkt und diese, befestigt an einem Platindraht, in das Gasgemenge einschiebt. Durch diese Art der Anwendung wird die in 5. genannte Fehlerquelle beseitigt.

DRITTE ABTHEILUNG.

ÜBUNGSAUFGABEN.

Ich habe im Folgenden 52 Uebungsbeispiele mitgetheilt, welche mir zur Erlernung der Theorie und Praxis der quantitativen chemischen Analyse besonders geeignet scheinen. Es sind fast genau dieselben, welche ich seit Jahren in meinem Laboratorium vorgelegt habe; ich kann es daher mit Zuversicht aussprechen, dass sie alle gut ausführbar sind, sowie dass sich die Reihenfolge der Aufgaben praktisch bewährt hat. In Bezug auf letztere weichen die Beispiele von denen der dritten Auflage wesentlich ab. In dieser gab ich erst nur Aufgaben aus der Gewichtsanalyse und liess dann die aus der Maassanalyse in ununterbrochener Reihe folgen, später dagegen liess ich zwar mit Gewichtsanalysen anfangen, schob aber bald schon zwischen diese einzelne Maassanalysen ein. Durch diesen Wechsel wird die Einförmigkeit der gewichtsanalytischen Operationen auf eine nützliche Weise unterbrochen, — dem übereilten Arbeiten, wozu anhaltendes Operiren auf maassanalytischem Wege Anfänger leicht verlockt, wirksam vorgebeugt, — die Erkenntniss rechtzeitig geweckt, dass auf dem Gebiete der Analyse sehr verschiedene Wege zum Ziele führen können, und der Geist angeregt zur Vergleichung und kritischen Beurtheilung der verschiedenen Methoden.

Bei der Auswahl der Beispiele hatte ich zunächst im Auge, dass die meisten, namentlich aber die ersteren, eine absolut genaue Controle der Resultate zulassen. Diese Sache ist für den die Analyse Erlernenden von höchstem Belang, da bei dem Betreiben der quantitativen Analyse ein gewisses Selbstvertrauen vor Allem erweckt werden muss. Ein solches in dem Sinne, wie ich es meine, kann aber auf keine andere Weise entstehen, als wenn man sich selbst zu überzeugen vermag, inwieweit die gefundenen Resultate mit der Wahrheit übereinkommen.

Eine völlig genaue Controle ist aber nur dann möglich, wenn der Analysirende die zu untersuchende Substanz aus den abgewogenen Bestandtheilen selbst zusammensetzt, oder wenn er reine Salze von bekannter Zusammensetzung untersucht. — Erst wenn sich der Schüler bei Analyse solcher Substanzen das nöthige Selbstvertrauen erworben hat, lasse ich ihn zur Analyse von Mineralien oder Industrieproducten übergehen, bei denen eine so scharfe Controle nicht möglich ist.

Der zweite Punkt, auf den ich mein Augenmerk richtete, war der, dass in den Beispielen sowohl alle wichtigeren analytischen Methoden, als auch die wichtigsten Körper vorkommen sollten, damit die Schüler, bei Zugrundelegung der Beispiele, Gelegenheit hätten, mit der quantitativen Analyse möglichst allseitig vertraut zu werden. — Diesen Gesichtspunkt ins Auge fassend, wird man es natürlich finden, dass ich die betreffenden Körper nicht immer nur nach der einfachsten Methode analysiren lasse.

Die Aufgaben in der Elementaranalyse organischer Körper sind deswegen minder zahlreich, weil bei dieser weit weniger Mannigfaltigkeit ist, als bei der Analyse unorganischer Körper, und weil man jene somit besser erlernt, wenn man eine und dieselbe Substanz mehrmals analysirt (so lange, bis man mit dem Resultate ganz zufrieden sein kann), als wenn man stets neue Substanzen wählt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass es nicht gerade meine Meinung ist, dass Jeder sämmtliche Beispiele durchmachen müsse; denn es hängt natürlicherweise von der individuellen Begabung ab, wie lange Jemand braucht, um ein guter Analytiker zu werden, und ein solcher kann man sein, wenn man auch noch nicht alle Körper bestimmt und alle Methoden angewandt hat. — Davor glaube ich jedoch warnen zu müssen, dass man etwaigem Drange, Neues zu erforschen, nicht zu früh nachgibt, ich meine nicht eher, als bis man, wie in der Chemie überhaupt, so auch namentlich in der praktischen Analyse, einigermaassen fest ist. Solche Sprünge im Studium, die ich häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, haben immer schlimme Folgen, denn Gebäude auf hohlem Grunde haben keine Dauer.

Beispiele.

A. Einfache Bestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege, zur Erlernung der gewöhnlicheren analytischen Operationen.

1. Eisen.

Wäge auf einem Uhrglase etwa 0,3 Grm. feinen Klavierdraht, löse ihn in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure. Die Säuren werden etwas mit Wasser verdünnt.

Die Auflösung wird unter Erwärmen in einem mittelgrossen Becherglase vorgenommen, welches mit einem Uhrglase bedeckt wird. — Wenn sie erfolgt ist, und die Farbe der Lösung zeigt, dass alles Eisen als Oxyd gelöst ist (andernfalls müsste noch etwas Salpetersäure zugesetzt werden), spült man das Uhrglas ab, verdünnt, erhitzt zum beginnenden Sieden, setzt Ammon im mässigen Ueberschuss zu, filtrirt durch ein mit Salzsäure ausgezogenes Filter etc. (Vergl. §. 113. 1. a.) Nach dem Wägen löse man das Eisenoxyd, da es meist eine geringe, theils aus dem Siliciumgehalt des Eisens stammende, theils aus den Glasgefässen aufgenommene Menge Kieselsäure enthält, durch Digestion mit rauchender Salzsäure, verdünne mit Wasser, filtrire auf ein kleines Filterchen ab, glühe und wäge. Das Gewogene ist die Kieselsäure sammt der Asche des grösseren und des kleineren Filters.

Das Aufschreiben geschieht am besten so, wie ich es im folgenden Beispiele ein für alle Mal (und absichtlich an einem ein wenig complicirteren Beispiel) angebe:

Uhrglas + Eisen	10,3192
„ leer	9,9750
Eisen	0,3442.

Tiegel + Eisenoxyd + Kieselsäure + Filterasche . .	17,0703
Tiegel leer	16,5761
	0,4942
Asche des grösseren Filters	0,0008
Eisenoxyd + Kieselsäure	0,4934
Tiegel + Kieselsäure + Asche beider Filter	16,5809
Tiegel leer	16,5761
	0,0048
Asche der Filter	0,0014
Kieselsäure	0,0034

0,4934 — 0,0034 = 0,4900 Eisenoxyd = 0,343 Eisen = 99,65 Proc.

2. Essigsaures Bleioxyd.

Bleioxydbestimmung. Die in einem Porzellanmörser zerriebenen trockenen und unverwitterten Krystalle presse zwischen Fliesspapier, bis erneute Blätter nicht mehr feucht werden.

a. Wäge etwa 1 Grm. ab, löse in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfahre genau nach §. 116. 1. a.

b. Wäge etwa 1 Grm. ab und verfahre genau nach §. 116. 6. (Dulk'sche Modification des Berzelius'schen Verfahrens).

PbO . . .	111,50 . . .	58,84
$\bar{A}$	51,00 . . .	26,91
3 aq. . . .	27,00 . . .	14,25
	189,50	100,00

3. Arsenige Säure.

Löse etwa 0,2 Grm. reine arsenige Säure in Stückchen in einer mit einem Glasstopfen verschliessbaren mittelgrossen Flasche in etwas Natronlauge durch Digestion auf dem Wasserbade auf, verdünne mit wenig Wasser, füge Chlorwasserstoffsäure zu bis zum Vorwalten und fülle dann die Flasche mit klarem Schwefelwasserstoffwasser fast voll. Setze den Stopfen auf und schüttele. Waltet der Schwefelwasserstoff vor, so ist die Fällung beendigt, ist dies nicht der Fall, so leite Schwefelwasserstoffgas ein, bis dasselbe vorwaltet, und verfahre im Uebrigen genau nach §. 127. 5.

As	75	75,76
O_3	24	24,24
	99	100,00.

4. Kalialaun.

Thonerdebestimmung. Presse reinen zerriebenen Kalialaun zwischen Fliesspapier, wäge etwa 2 Grm. ab, löse in Wasser und bestimme die Thonerde genau nach §. 105. a.

KO	47,11	9,93
Al_2O_3	51,50	10,85
$4SO_3$	160,00	33,71
24HO	216,00	45,51
	474,61	100,00.

5. Saures chromsaures Kali.

Chrombestimmung. Schmelze reines saures chromsaures Kali bei gelinder Hitze, wäge etwa 0,4 bis 0,6 Grm. ab, löse in Wasser, reducire mit Salzsäure und Alkohol und verfahre überhaupt genau nach §. 130. I. a. α.

KO	47,11	31,92
$2CrO_3$	100,48	68,08
	147,59	100,00.

6. Chlornatrium.

Chlorbestimmung. Entwässere reines Chlornatrium durch Erhitzen im Platintiegel (vergl. S. 380), löse etwa 0,4 Grm. und bestimme das Chlor nach §. 141. I. a.

Na	23,00	39,34
Cl	35,46	60,66
	58,46	100,00.

B. Vollständige Analysen von Salzen auf gewichtsanalytischem Wege, Berechnung ihrer Formeln aus den erhaltenen Resultaten (§. 202 u. 203).

7. Kohlensaurer Kalk.

Erhitze reinen kohlensauren Kalk in Pulverform (sei es reinen Kalkspath oder künstlich dargestellten kohlensauren Kalk) in einem Platintiegel gelinde.

a. *Kalkbestimmung.* Löse in einem zu bedeckenden Becherglase etwa 1 Grm. kohlensauren Kalk in verdünnter Salzsäure, erwärme gelinde bis die Kohlensäure entwichen ist und bestimme den Kalk nach §. 103.2.b.α.

b. *Kohlensäurebestimmung.* Bestimme in etwa 0,8 Grm. die Kohlensäure nach §. 139. II. c.

CaO	. . . 28 . . .	56,00
CO_2	. . . 22 . . .	44,00
	50	100,00.

8. Kupfervitriol.

Derselbe soll ganz vollständig analysirt werden.

Die reinen Krystalle zerreibe im Porzellanmörser und presse zwischen Fliesspapier.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Wäge eine Kugelröhre leer, bringe soviel Kupfervitriol in die Kugel, dass dieselbe halb gefüllt ist*), wäge sie wieder, lege sie quer durch ein Luftbad, in dessen Wänden Oeffnungen sind (S. 57, Fig. 36) und verfahre nach §. 29. Wenn bei 120 bis 140°C. kein Wasser mehr entweicht, und wiederholte Wägungen der Kugelröhre constante Resultate geliefert haben, ist die Gewichtsabnahme der Kugelröhre gleich dem Krystallwasser des Kupfervitriols. — Statt der Kugelröhre kann man auch eine gewöhnliche weitere Glasröhre anwenden, den Kupfervitriol in einem Schiffchen in diese schieben und darin wie angegeben erhitzen. Um zu verhüten, dass der entwässerte Kupfervitriol während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem Kork verschlossene Röhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird. Man beachte, dass das Thermometer bis zur richtigen Tiefe in das Luftbad eingeschoben wird, auf dass es die Temperatur des Kupfervitriols richtig anzeige.

b. *Bestimmung des Halhydratwassers.* Setze denselben Versuch weiter fort, während die Temperatur auf 250 bis 260° C. erhalten wird. Die hierbei erfolgende Gewichtsabnahme gibt die Menge des fester gebundenen Halhydratwassers an. — Um die Temperatur so hoch zu steigern, muss man sich bei schwachem Gasdruck zweier Lampen bedienen.

c. *Bestimmung der Schwefelsäure.* In einer neuen Portion des Kupfervitriols (etwa 1,5 Grm.) bestimme die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

d. *Bestimmung des Kupferoxyds.* In etwa 1,5 Grm. bestimme das Kupferoxyd nach §. 119. 1. a. α.

*) Das Füllen geschieht, indem man in den einen Röhrenansatz einen mit Papier umwickelten Glasstab bis zur Kugel einschiebt, dann durch die andere Röhre einfüllt. Nachdem man die Kugelröhre wieder in wagerechte Richtung gebracht und aufgeklopft hat, zieht man den Glasstab heraus und reinigt die Röhrenansätze, wenn nöthig, mittelst einer Federfahne.

CuO	39,70	31,83
SO_3	40,00	32,08
HO	9,00	7,22
4 aq.	36,00	28,87
	124,70	100,00.

9. Krystallisirtes phosphorsaures Natron.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Man erhitze etwa 1 Grm. im Platintiegel langsam und mässig, erst im Wasserbade, dann im Luftbade, zuletzt hoch über der Lampe, nicht bis zum sichtbaren Glühen, und bestimme so das Krystallwasser.

b. *Bestimmung des Constitutionswassers,* durch Glühen des in a. gewonnenen Rückstandes.

c. *Bestimmung der Phosphorsäure.*

α. Nach §. 134. b. α. unter Anwendung von etwa 1,5 bis 2,0 Grm. phosphorsauren Natrons.

β. Nach §. 134. c. unter Anwendung von etwa 1 Grm. phosphorsauren Natrons.

γ. Nach §. 134. b. β. unter Anwendung von etwa 0,2 Grm. phosphorsauren Natrons.

Es ist sehr zu empfehlen, alle drei Phosphorsäurebestimmungen auszuführen, da alle drei Methoden häufig zur Anwendung kommen.

d. *Bestimmung des Natrons.* Man verfahre mit etwa 1,5 Grm. phosphorsauren Natrons nach §. 135. d. β. — Nach Abscheidung des Silberüberschusses durch Salzsäure ist die Flüssigkeit zunächst in einer Porzellanschale wiederholt mit Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, um alle Salpetersäure auszutreiben. Wenn dies geschehen, löst man den Rückstand in wenig Wasser, bringt die Lösung in eine Platinschale und wägt das Chlornatrium in dieser, vergl. §. 69. b. und §. 98. 3.

PO_5	71,00	19,83
2 NaO	62,00	17,32
HO	9,00	2,51
24 aq.	216,00	60,34
	358,00	100,00.

10. Chlorsilber.

Glühe reines geschmolzenes Chlorsilber in einem Strome reinen trockenen Wasserstoffgases bis zu vollständiger Zersetzung und wäge das erhaltene Silber. Die Glühung kann in einer leichten Kugelröhre, einem

in eine Glasröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen oder einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel ausgeführt werden (§. 115. 4).

Das Chlor kann in diesem Falle aus der Differenz bestimmt werden; will man es direct bestimmen, so verfahre man nach §. 141. II. b.

Ag . . .	107,97 . . .	75,28
Cl . . .	35,46 . . .	24,72
	143,43	100,00.

11. Zinnober.

Zerreibe fein, trockne bei 100° C.

a. *Schwefelbestimmung.* Etwa 0,5 Grm. übergiesse in einem kleinen Kolben mit starker Salzsäure, füge dann und wann chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, lasse längere Zeit bei sehr gelinder Wärme im Freien oder unter einem guten Dunstabzug einwirken und verfahre überhaupt nach Seite 417. β. — Oder behandle 0,5 bis 1,0 Grm. nach der Methode von Rivot, Beudant und Daguin (S. 418). Die Kalilauge sei concentrirt (1 Thl. schwefelsäurefreies Kalihydrat, 3 Thle. Wasser); ein vorhergehendes Kochen des Zinnobers mit der Kalilauge ist nicht erforderlich; das Chlor wird in langsamem Strome in die erwärmte Flüssigkeit geleitet. Die alkalische Flüssigkeit wird angesäuert, bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erwärmt, dann mit Chlorbaryum gefällt.

b. *Quecksilberbestimmung.* Löse etwa 0,5 Grm. wie zuvor, verdünne, lasse an einem gelinde warmen Ort stehen, bis der Geruch nach Chlor ziemlich verschwunden, filtrire wenn nöthig, füge Ammon im Ueberschuss zu, erwärme längere Zeit gelinde, füge Salzsäure zu, bis sich der entstandene weisse Niederschlag von Quecksilberchlorid-Quecksilberamid wieder gelöst hat, und verfahre dann mit der nun nicht mehr nach Chlor riechenden Lösung nach §. 118. 3.

Hg . . .	100,00 . . .	86,21
S . . .	16,00 . . .	13,79
	116,00	100,00.

12. Krystallisirter Gyps.

Wähle reinen natürlichen krystallisirten Gyps, zerreibe, trockne im Exsiccator (§. 27).

a. *Wasserbestimmung*, nach §. 35. a. α.

b. *Schwefelsäure- und Kalkbestimmung* (§. 132. II. b. α.).

CaO . . .	28 . . .	32,56
SO_3 . . .	40 . . .	46,51
2 aq. . . .	18 . . .	20,93
	86	100,00.

C. Trennung von je zwei Basen oder Säuren, sowie Bestimmungen auf maassanalytischem Wege.

13. Trennung des Eisens von Mangan.

Löse etwa 0,2 Grm. feinen Klavierdraht und etwa eben so viel reines, zuvor geglühtes Manganoxyduloxyd (Darstellung siehe §. 109. 1. a.) in Salzsäure, erhitze mit etwas Salpetersäure und trenne beide mit essigsaurem Natron, §. 160 (79). Die Bestimmung des Mangans geschieht nach §. 109. 1. a.

14. Maassanalytische Bestimmung des Eisens mit Chamäleonlösung.

a. *Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung*:

α. mit metallischem Eisen (feinem Klavierdraht), von dem etwa 0,2 Grm. in verdünnter Schwefelsäure zu lösen sind (S. 230).

β. mit Oxalsäure, von welcher, wenn man keine Lösung von bekanntem Gehalte darstellen will, 0,2 bis 0,3 Grm. abzuwägen sind (S. 233).

b. *Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in schwefelsaurem Eisenoxydulammon*:

α. In mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung (S. 234. β.).

β. In mit Salzsäure angesäuerter Lösung (S. 425 und 426).

FeO	36	18,37
NH_4O	26	13,26
$2SO_3$	80	40,82
6aq.	54	27,55
	196	100,00.

c. *Bestimmung des Eisengehaltes in einem Brauneisenstein.*

Man erwärme etwa 5 Grm. fein geriebenen, bei 100° C. getrockneten Brauneisensteins mit starker Salzsäure bis zu vollständiger Lösung des Eisenoxyds, verdünne, filtrire, bringe die Lösung auf 500 CC. und mische sie durch Schütteln. In 100 CC. dieser Lösung bestimme den Eisengehalt nach S. 791 „dritte Methode".

15. Maassanalytische Bestimmung des Eisens mit Zinnchlorür, sowie mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron.

a. In 50 CC. der in 14. c. bereiteten Lösung des Brauneisensteins bestimme das Eisen nach S. 789 „erste Methode".

b. In 50 CC. derselben Lösung bestimme das Eisen nach S. 790 „zweite Methode“.

16. Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Kali.

Man erhitze reinen Kalisalpeter, nicht bis zum Schmelzen, und bringe ihn in ein trockenes gut verschlossenes Röhrchen.

In 0,2 bis 0,3 Grm. bestimme man den Gehalt an Salpetersäure nach Seite 426. β.

KO	47,11	46,59
NO_5	54,00	53,41
	101,11	100,00.

17. Trennung der Magnesia von Natron.

Wäge etwa 0,4 Grm. reine, frisch geglühte Magnesia (welche durch Glühen von reiner oxalsaurer Magnesia leicht zu erhalten ist) und etwa 0,5 Grm. reines scharf getrocknetes Chlornatrium ab, löse in verdünnter Salzsäure, unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses, und trenne mit phosphorsaurem Ammon nach S. 447 (21). Zusatz von Salmiak ist, da Chlormetalle bereits vorhanden, nicht erforderlich. Die Abscheidung der Phosphorsäure ist durch essigsaures Bleioxyd zu bewirken. Das Natron wird als Chlornatrium gewogen.

18. Trennung des Kalis von Natron.

Nimm zerriebenes krystallisirtes weinsteinsaures Natronkali (Seignettesalz), presse es, wäge etwa 1,5 Grm. ab, erhitze in einem Platintiegel zuerst gelinde, später einige Zeit hindurch bis zum gelinden Glühen. Der kohlige Rückstand wird erst mit Wasser, zuletzt mit verdünnter Salzsäure vollständig ausgezogen, die saure Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale verdampft und die Chlormetalle zusammen gewogen (§. 97. 3.). Man trenne sie dann durch Platinchlorid, §. 152 (1), und berechne schliesslich aus den erhaltenen Resultaten die Menge des Kalis und Natrons im Seignettesalz.

KO	47,11	16,70
NaO	31,00	10,99
$C_8 H_4 O_{10}$	132,00	46,79
8 aq.	72,00	25,52
	282,11	100,00.

19. Maassanalytische Bestimmung des Chlors in Chlormetallen.

a. Bereitung und Prüfung der Silberlösung (§. 141. I. b. α.).

b. Indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons im Seignettesalz durch maassanalytische Feststellung des Chlorgehaltes der wie in No. 18 dargestellten Chloralkalimetalle. Berechnung siehe §. 200. a. β. (S. 640.).

20. Trennung des Zinks von Cadmium.

Wäge etwa 0,4 Grm. reines Cadmiumoxyd und etwa eben so viel reines Zinkoxyd, beide nach frischem Ausglühen, ab, löse in Salzsäure und trenne nach §. 162 (123).

21. Acidimetrie.

a. Darstellung von Normalschwefelsäure, von Normalsalzsäure und Normalnatronlauge (§. 215. aa.).

b. Prüfung der Richtigkeit der Normalschwefelsäure mit reinem kohlensaurem Natron und der Normalsalzsäure mit Kalkspath (§. 215. bb.).

c. Bestimmung des Gehaltes einer Salzsäure aus ihrem specifischen Gewichte (Seite 685 und 716).

d. Bestimmung des Gehaltes derselben Salzsäure durch Titriren (§. 215. cc.).

e. Bestimmung des Gehaltes eines gefärbten Essigs an freier Säure durch Titriren (Anwendung von Reagenspapieren).

f. Darstellung einer ammoniakalischen Kupferlösung (§. 216), Feststellung ihres Titres mit Hülfe der Normalschwefelsäure, Anwendung der Kupferlösung zur Ermittelung des Gehaltes der in c. und d. verwandten Salzsäure, etwa nach Zusatz einer beliebigen Menge neutralen schwefelsauren Zinkoxyds.

22. Alkalimetrie.

a. Darstellung der Probesäure nach Descroizilles und Gay-Lussac (§. 219).

b. Gehaltsbestimmung einer käuflichen, durch gelindes Glühen entwässerten Pottasche,

α. nach Descroizilles und Gay-Lussac (§. 219);

β. nach Mohr (§. 220).

23. Bestimmung des Ammoniaks.

Behandle etwa 0,8 Grm. Salmiak nach §. 99. 3. a.

NH_4	18,00	33,67	NH_3	17,00	31,80
Cl	35,46	66,33	HCl	36,46	68,20
	53,46	100,00		53,46	100,00.

24. Trennung des Jods vom Chlor.

Löse etwa 0,5 Grm. reines Jodkalium und etwa 2 bis 3 Grm. reines Chlornatrium zu 250 CC. auf und bestimme Jod und Chlor:

a. In 50 CC. nach §. 169. 2. b. (248). Berechnung §. 200. c.
b. In 50 CC. nach §. 169. 2. c. (249).
c. In 10 CC. nach §. 169. 2. d. (250).

D. Analyse von Legirungen, Mineralien, Industrieproducten etc. auf gewichts- und maassanalytischem Wege.

25. Analyse des Messings.

Das Messing besteht bekanntlich aus 25 bis 35 Proc. Zink und 65 bis 75 Proc. Kupfer. Ausserdem erhält es in der Regel noch kleine Mengen von Zinn und Blei und zuweilen Spuren von Eisen.

Löse etwa 2 Grm. in Salpetersäure, verdampfe im Wasserbade zur Trockne, befeuchte den Rückstand mit Salpetersäure, setze etwas Wasser zu, erwärme, verdünne noch mehr und filtrire einen etwa gebliebenen Rückstand von Zinnoxyd ab (§. 126. 1. a.).

Zum Filtrat, oder — wenn die Menge des Zinns zu gering war — direct zur Lösung, füge etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure, verdampfe auf dem Wasserbade zur Trockne, setze 50 CC. Wasser zu und erwärme. Bleibt ein Rückstand (schwefelsaures Bleioxyd) ungelöst, so ist derselbe abzufiltriren und nach §. 116. 3. zu bestimmen. Im Filtrate bewerkstelligt man die Trennung des Kupfers vom Zink mit unterschwefligsaurem Natron, §. 162 (127). Ist Eisen in wägbarer Menge zugegen, so bestimme man es in dem gewogenen Zinkoxyd (§. 160).

26. Analyse des Schnellothes (Zinn und Blei).

Uebergiesse etwa 1,5 Grm. der in kleine Stückchen zerschnittenen Legirung in einem Kolben mit gewöhnlicher Salpetersäure und verfahre zur Abscheidung und Bestimmung des Zinns nach §. 164 (168).

Das Filtrat versetze in einer Porzellanschale mit reiner verdünnter Schwefelsäure, verdampfe die Salpetersäure auf dem Wasserbade und verfahre mit dem erhaltenen schwefelsauren Bleioxyd nach §. 116. 3. Enthält die Legirung noch andere Metalle, so finden sich diese in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit, weshalb man dieselbe mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu prüfen hat. — Kleine Mengen von Eisen oder Kupfer können sich auch beim Zinnoxyd finden. Man prüft dasselbe darauf durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel (S. 510. β.).

27. Analyse eines Dolomits.

Nach §. 237.

28. Analyse des Feldspathes.

a. Aufschliessung mit kohlensaurem Natron (§. 140. II. b.), Abscheidung der Kieselsäure, Fällung der Thonerde sammt der geringen Menge von Eisenoxyd durch Ammon nach §. 161. 4 (114), Abscheidung des Baryts aus dem Filtrate durch etwas verdünnte Schwefelsäure, dann des etwa vorhandenen Kalks durch oxalsaures Ammon, §. 154 (28). Schliesslich Trennung der Thonerde von der meist vorhandenen geringen Menge Eisenoxyd nach beliebiger Methode (§. 160).

b. Aufschliessung mit Fluorwasserstoff, Seite 374. aa. (zweckmässig nach der Methode von Al. Mitscherlich) oder S. 375. bb. Nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts verdampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis keine Flusssäure mehr entweicht, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, glüht den Rückstand, um die Ammonsalze zu entfernen, löst in Wasser, fügt von Neuem etwas reines und kohlensaures Ammon zu, um den noch vorhandenen Rest des Baryts niederzuschlagen, und bestimmt endlich das Kali nach §. 97. 3. Wäre auch Natron zugegen, so sind die Alkalien nach §. 152. (1.) zu trennen.

29. Analyse eines Galmeis oder Kieselzinkerzes.

Nach §. 247.

a. Vollständige Analyse.
b. Maassanalytische Bestimmung des Zinks nach §. 248. 1.

30. Analyse eines Bleiglanzes.

a. Bestimmung des Schwefels, Bleies, Eisens etc. nach §. 245.
b. Bestimmung des Silbers im Bleiglanz nach §. 246.

31. Gehaltsbestimmung des Chlorkalks (§. 225).

a. Nach Penot (Seite 750).
b. Nach Bunsen (Seite 754).
Die Darstellung der Lösungen und die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods ist nach §. 146. 3. (S. 399) zu bewerkstelligen.

32. Gehaltsbestimmung des Braunsteins (§. 229).

a. Nach Fresenius und Will (Seite 757).
b. Nach Bunsen (Seite 761).
c. Mit Eisen (Seite 761).

33. Analyse des Schiesspulvers.

Nach §. 234.

34. Analyse eines Thones (§. 236).

a. Mechanische Analyse, Seite 775.
b. Chemische Analyse, Seite 776.

35. Analyse einer rohen Soda (Sodaschmelze).

Nach §. 224.

36. Analyse eines Kupfernickelsteins.

Nach §. 243.

37. Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein.

Nach §. 241.

38. Analyse eines Mineralwassers.

Nach §. 206 bis 213. — Der Lehrzweck wird erreicht, wenn auch die Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile unausgeführt bleibt.

39. Analyse einer Pflanzenasche.

Nach §. 255 bis 262.

40. Analyse einer Acker- oder Walderde.

Nach §. 263 bis 266.

41. **Bestimmung des Zuckergehaltes einer Frucht, des Honigs, der Milch oder dergleichen.**

Nach §. 250. 1.

42. **Bestimmung des Gerbsäuregehaltes in Gerbmaterialien.**

Nach §. 252 bis 254.

E. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

43. **Bestimmung der Löslichkeit des Kochsalzes.**

a. *Bei Siedhitze.* Man löst völlig reines, gepulvertes Chlornatrium in destillirtem Wasser in einem Glaskolben, erhitzt zum Kochen und erhält darin, bis sich ein Theil des Salzes ausgeschieden hat. Alsdann filtrirt man durch einen mit kochendem Wasser umgebenen und mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter möglichst rasch in einen geräumigen gewogenen Messkolben, verschliesst denselben, sobald etwa 100 CC. Flüssigkeit darin sind, mit einem Stopfen, lässt erkalten und wägt. Alsdann füllt man den Kolben mit Wasser an bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theil der Lösung das Kochsalz durch Abdampfen in einer Platinschale (zweckmässig unter Zusatz von etwas Salmiak, welcher das Decrepitiren beim Glühen einigermaassen verhindert), oder indem man das Chlor bestimmt (§. 141).

b. Bei 14° C. Man lässt die kochend gesättigte Lösung unter häufigem Umschütteln bis auf die genannte Temperatur erkalten und verfährt alsdann wie in a.

100 Thle. Wasser lösen bei 109,7° C.	40,35	Kochsalz.
100 „ „ „ „ 14° C.	35,87	„

44. **Bestimmung der Löslichkeit des Gypses.**

a. Bei 100° C.
b. Bei 12° C.

Man digerirt reinen gepulverten schwefelsauren Kalk mit Wasser unter häufigem Umschütteln, zuletzt bei 40 bis 50° C. (bei dieser Temperatur löst er sich am reichlichsten), längere Zeit, giesst alsdann die klare Lösung sammt einigem Niederschlag in zwei verschiedene Kolben ab, und erhitzt den einen Theil längere Zeit zum Kochen, — den anderen lässt man unter häufigem Umschütteln erkalten und bei 12° C. längere

Zeit stehen. Nach diesen Operationen filtrirt man und bestimmt in den gewogenen Lösungen den Gyps durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes.

100 Thle. Wasser lösen bei	100° C. . .	0,217	wasserfreien Gyps.
100 „ „ „ „	12° C. . .	0,233	„ „

F. Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, und Analyse von Gasgemengen.

45. Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure.

Siehe Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 95. Seite 1 und §. 131. 2.

46. Analyse der atmosphärischen Luft.

Nach §. 274 bis §. 276.

G. Elementaranalysen und Aequivalentbestimmungen organischer Körper, sowie Analysen, wobei die Elementaranalyse organischer Körper zur Anwendung kommt.

47. Analyse der Weinsteinsäure.

Man wähle völlig reine, weisse Krystalle. Dieselben werden zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Man verbrenne mit Kupferoxyd nach v. Liebig's Verfahren (§. 174).
b. Man verbrenne mit Kupferoxyd nach Bunsen's Verfahren (§. 175).
c. Man verbrenne im Sauerstoffstrom (§. 178).

8 C . . .	48 . . .	32
6 H . . .	6 . . .	4
12 O . . .	96 . . .	64
	150	100.

48. Bestimmung des Stickstoffs im krystallisirten Ferrocyankalium.

Zerreibe die völlig reinen Krystalle, trockne das Pulver im Exsiccator (§. 27), bestimme den Stickstoff darin nach §. 186 und 187.
(Die Formel verlangt 19,87 Proc. Stickstoff.)

49. Analyse der Harnsäure (oder einer anderen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden, völlig reinen organischen Substanz).

Trockne reine Harnsäure bei 100° C.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (§. 183).

b. Bestimmung des Stickstoffs.

α. Nach §. 186 und 187.

β. Nach Dumas (§. 185).

5 C	30	35,71
2 N	28	33,33
2 H	2	2,38
3 O	24	28,58
	84	100,00.

50. Analyse eines Guanos.

Nach §. 269.

51. Analyse einer Steinkohle.

a. Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen bei 110° C. (§. 29.).

b. Bestimmung der Asche durch Verbrennen einer geeigneten Menge im schief gelegten Platintiegel.

c. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd (§. 188 und §. 176), — oder bei schwefelarmen Kohlen nach §. 178. b. unter Anwendung eines Bleihyperoxydröhrchens (S. 608).

d. Bestimmung des Stickstoffs nach §. 186 und 187.

e. Bestimmung des Schwefels:

α. nach der Methode von v. Liebig (S. 608).

β. nach der Methode von Carius (S. 612).

52. Analyse des Aethers.

Derselbe muss durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium völlig entwässert und frisch rectificirt sein. Verfahren §. 180.

8 C	48	64,87
10 H	10	13,51
2 O	16	21,62
	74	100,00.

53. Analyse und Aequivalentgewichtsbestimmung der Benzoësäure.

a. Silberbestimmung in benzoësaurem Silberoxyd, §. 115. 1 oder 4, — b. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung im bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrat nach beliebiger Methode. Berechnung §. 203. 2.

54. Analyse und Aequivalentgewichtsbestimmung einer organischen Base.

Analyse derselben und ihres Platindoppelsalzes. Berechnung §. 203. 3.

55. Bestimmung des specifischen Gewichts des Campherdampfes.

Verfahren §. 194, Berechnung §. 204.

56. Vollständige Analyse eines Roheisens.

Nach §. 249.

Anhang.

I. Analytische Belege.

1. Einfluss von Wasser auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 76).

Eine grosse Flasche wurde mit Wasser gefüllt, welches aus einem kupfernen Dampfapparat mit zinnernem Kühlrohr vorsichtig destillirt war. Dieses Wasser diente zu den sämmtlichen zu 1. gehörigen Versuchen.

a. 300 CC. in einer Platinschale vorsichtig verdampft, hinterliessen geglühten Rückstand 0,0005 Grm. = 0,0017 pro mille.

b. 600 CC. wurden in einem weiten Kolben von böhmischem Glas kochend bis beinahe zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Platinschale gebracht und der Kolben mit 100 CC. destillirtem Wasser nachgespült. Nach dem Abdampfen und Glühen blieben Rückstand 0,0104 Grm.
Zieht man hiervon ab die dem destillirten Wasser als solchem zukommende Menge mit 0,0012 „
so bleiben aus dem Glas aufgenommene Substanz 0,0092 Grm.
= 0,0153 pro mille.

Bei weiteren auf dieselbe Art angestellten Versuchen hinterliessen 300 CC. zweimal je 0,0049, einmal 0,0037 Grm.; dies macht im Mittel, berechnet auf 600 CC. 0,0090 Grm.
und nach Abzug von 0,0012 „
0,0078 Grm.
= 0,013 pro mille.

Man kann somit annehmen, dass 1 Liter Wasser, in Glasgefässen stark eingekocht, etwa 14 Milligramme Glasbestandtheile löst.

c. 600 CC. wurden in einer Berliner Porzellanschale fast zur Trockne verdampft, im Uebrigen wie in b. behandelt. Erhalten Rückstand 0,0015 Grm.
Zieht man davon ab die dem Wasser als solchem entsprechende Menge mit . 0,0012 „
so beibt aus dem Porzellan aufgenommene Substanz. 0,0003 Grm.
= 0,0005 pro mille.

2. Einfluss von Salzsäure auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 76).

Das in 1. gebrauchte destillirte Wasser wurde mit $1/_{10}$ reiner Salzsäure versetzt.

a. 300 Grm. in Platin verdampft, hinterliessen 0,002 Grm. Rückstand.

b. 300 Grm. in böhmischem Glas fast zur Trockne gebracht, dann in der Platinschale verdampft, lieferten 0,0019 Rückstand, also hatte die verdünnte Salzsäure das Glas nicht angegriffen.

c. 300 Grm. in Berliner Porzellan verdampft etc., lieferten 0,0036, somit nach Abzug der 0,002, 0,0016, also 0,0053 pro mille.

d. Der in c. angegebene Versuch wiederholt, lieferte 0,0034, also nach Abzug von 0,002, 0,0014 = 0,0047 pro mille.

Von Salzsäure wird also Glas weit weniger angegriffen als von Wasser, während Porzellan zu Wasser und verdünnter Salzsäure fast gleiches Verhalten zeigt. Man ersieht daraus, dass die Wirkung des Wassers auf das Glas darin besteht, dass lösliche basisch-kieselsaure Salze entstehen.

3. Einfluss von Salmiaklösung auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, S. 76).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $1/_{10}$ Salmiak gelöst und filtrirt.

a. 300 CC. in der Platinschale verdampft, hinterliessen 0,006 Grm. fixen Rückstand.

b. 300 CC. in böhmischem Glas stark eingekocht, dann in Platin zur Trockne gebracht, hinterliessen 0,0179 Grm., davon ab obige 0,006, bleiben aus dem Glas aufgenommene Bestandtheile 0,0119 = 0,0397 pro mille.

c. 300 CC. auf gleiche Art in Berliner Porzellan behandelt, hinterliessen 0,0178, davon ab obige 0,006, bleiben 0,0118, gleich 0,0393 pro mille.

Also greift Salmiaklösung beim Eindampfen Glas wie Porzellan stark an.

4. Einfluss von kohlensaurer Natronlösung auf Glas- und Porzellangefässe (zu §. 41, S. 76).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $1/_{10}$ krystallisirtes reines kohlensaures Natron gelöst.

a. 300 CC. lieferten, mit Salzsäure übersättigt und in Platin zur Trockne verdampft etc., 0,0026 Grm. Kieselsäure, gleich 0,0087 pro mille.

b. 300 CC. drei Stunden unter Erneuerung des Wassers in Glas gelinde eingekocht bis zu ziemlicher Concentration, lieferten — wie in a. behandelt — 0,1376 Grm., und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,135 Grm. = 0,450 pro mille.

c. 300 CC. auf die in b. angegebene Weise in Porzellan behandelt, lieferten 0,0099 und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,0073 = 0,0243 pro mille.

Somit wird Glas sehr stark, Porzellan noch sehr merklich von kochender kohlensaurer Natronlösung angegriffen.

5. Aus Glasgefässen destillirtes Wasser (zu §. 56. 1).

42,41 Grm. aus einem hohen Kolben mit Liebig'schem Kühlapparat höchst vorsichtig destillirtes Wasser hinterliessen, in einer Platinschale abgedampft, 0,0018 geglühten Rückstand, d. i. $\frac{1}{23561}$.

6. Schwefelsaures Kali und Alkohol (zu §. 68. a.).

a. Geglühtes reines schwefelsaures Kali mit absolutem Alkohol unter häufigem Schütteln einige Tage kalt digerirt, lieferte ein Filtrat, welches, mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, am Anfang völlig klar blieb und erst nach längerer Zeit ein schwaches Opalisiren zeigte. Beim Abdampfen zur Trockne blieb ein sehr geringer, aber immerhin deutlich auf Schwefelsäure reagirender Rückstand.

b. Dasselbe Salz in gleicher Weise unter Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure behandelt, lieferte ein Filtrat, welches, in Platin verdampft, einen ganz deutlichen feuerbeständigen Rückstand von schwefelsaurem Kali hinterliess.

7. Verhalten des Chlorkaliums an der Luft und beim Erhitzen (zu §. 68. c.).

0,9727 Grm. geglühtes (nicht geschmolzenes) reines Chlorkalium verloren, 10 Minuten in einem offenen Platinschälchen in dunkler Rothglühhitze erhalten, 0,0007 Grm., — weitere 10 Minuten bei derselben Temperatur erhalten, blieb das Gewicht völlig gleich. — Zum hellen Rothglühen erhitzt, bis halb geschmolzen, nahm das Salz um 0,0009 Grm. weiter ab, — sehr stark geglüht, bis ganz geschmolzen, verlor es weitere 0,0034 Grm. — An der Luft stehend hatte dasselbe nach 18 Stunden an Gewicht nicht im mindesten zugenommen.

8. Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol (zu §. 68. d.).

a. *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Gew.-Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15° bis 20° C. digerirt. — 72,5 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, 0,0060 Grm. bei 100° C. getrockneten Rückstand. Sonach erfordert 1 Thl. Kaliumplatinchlorid zur Lösung 12083 Theile.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Gew.-Proc. gemacht. Das Filtrat war so gut wie nicht gefärbt. Beim Abdampfen schwärzte es sich ein wenig, daher der Rückstand als Platin bestimmt wurde. — 75,5 Grm. gaben 0,0080 Grm. Platin, entsprechend 0,020 Grm. Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl desselben in 3775 Thln. Spiritus von 76 Gewichtsprocenten.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Gew.-Proc. angestellt. Das Filtrat war sichtbar gelblich. 63,2 Grm. hinterliessen 0,0241 Grm. Platin, entsprechend 0,0600 Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl. Kaliumplatinchlorid in 1053 Thln. Weingeist von 55 Proc.

b. *Bei Anwesenheit von freier Salzsäure.*

Frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Spiritus von 76 Gew.-Proc., dem etwas Salzsäure zugesetzt war, kalt digerirt. — 67 Grm. Lösung (dieselbe war gelblich gefärbt) hinterliessen 0,0146 Grm. Platin, welche entsprechen 0,0365 Grm. Kaliumplatinchlorid. — Demnach löste sich 1 Theil des Doppelsalzes in 1835 Thln. des salzsäurehaltigen Weingeistes.

9. Schwefelsaures Natron und Alkohol (zu §. 69. a.).

Versuche mit reinem, wasserfreiem schwefelsaurem Natron nach der in 6. angegebenen Weise angestellt, zeigten, dass dasselbe sich zu reinem, wie auch zu schwefelsäurehaltigem Alkohol ebenso wie das schwefelsaure Kali verhalte.

10. **Verhalten des geglühten schwefelsauren Natrons an der Luft** (zu §. 69. a.).

2,5169 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron nahmen auf einem unbedeckten Uhrglase an einem heissen Sommertag während einiger Minuten an Gewicht nicht zu, — nach 5 Stunden hingegen wogen sie 0,0061 Grm. mehr.

11. **Versuche mit salpetersaurem Natron** (zu §. 69. b.).

a. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron nahmen (im April bei heiterem Wetter) in geschmolzenem Zustande in 24 Stunden 0,0006 an Gewicht zu.

b. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, reine Salpetersäure zugesetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann vorsichtig erhitzt, bis die Masse auf dem Boden anfing zu schmelzen. Nach dem Erkalten gewogen, betrug der Inhalt der Schale 4,5503. — Derselbe wurde nun weiter erhitzt bis zum völligen Schmelzen des Inhalts. Er wog alsdann 4,5474 Grm.

12. **Verhalten des Chlornatriums an der Luft** (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines, mässig geglühtes (nicht geschmolzenes), neben Schwefelsäure erkaltetes Chlornatrium nahmen, 3/4 Stunden lang an der (etwas feuchten) Luft stehend, an Gewicht zu um 0,0009 Grm.

13. **Verhalten des Chlornatriums beim Glühen für sich und mit Salmiak** (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines geglühtes Chlornatrium wurden in einer mittelgrossen Platinschale in Wasser gelöst, reiner Salmiak zugesetzt, abgedampft und gelinde erhitzt, bis scheinbar keine Salmiakdämpfe mehr entwichen. Das Gewicht betrug 4,3334. Nochmals 2 Minuten lang ganz gelinde geglüht, wog das Salz 4,3314. — Kurze Zeit im Rothglühen erhalten, betrug es 4,3275. — 2 Minuten lang im hellen Rothglühen erhalten (man sah weisse Dämpfe entweichen), betrug es 4,3249.

14. **Verhalten des kohlensauren Natrons an der Luft und beim Glühen** (zu §. 69. d.).

2,1061 Grm. mässig geglühtes chemisch reines kohlensaures Natron in einem offenen Platinschälchen im Juli bei trüber Witterung an der Luft stehend, wogen nach 10 Minuten 2,1078 Grm., nach 1 Stunde 2,1113 Grm., nach 5 Stunden 2,1257 Grm.

1,4212 Grm. mässig geglühtes chemisch reines kohlensaures Natron wurden 5 Minuten lang in einem bedeckten Platintiegel so geglüht, dass Schmelzung nirgends eintrat. Das Gewicht betrug jetzt 1,4212, — nach 5 Minuten lang fortgesetztem stärkeren Erhitzen, wobei partielle Schmelzung eingetreten war, betrug das Gewicht 1,4202, — nach 5 Minuten lang fortgesetztem Schmelzen betrug das Gewicht 1,4135 Grm.

15. **Verhalten des Salmiaks beim Abdampfen und Trocknen** (zu §. 70. a.).

0,5625 Grm. reiner völlig trockener Salmiak wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, im Wasserbade abgedampft und darin völlig getrocknet. Das Gewicht betrug 0,5622 (Verhältniss 100 : 99,94), nochmals 1/4 Stunde lang im Wasserbade erhitzt, wog er 0,5612 (Verh. 100 : 99,77), nochmals 1/4 Stunde in derselben Temperatur gelassen, wog er 0,5608 (Verh. 100 : 99,69).

16. **Löslichkeit des Ammoniumplatinchlorids in Alkohol** (zu §. 70. b.).

a. *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Ammoniumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Gew.-Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15° bis 20° C. digerirt.

74,3 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, nach dem Glühen 0,0012 Platin, entsprechend 0,0028 Doppelsalz. — 1 Thl. desselben erfordert sonach 26535 Thle. Alkohol von obiger Stärke.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Proc. gemacht. Das Filtrat zeigte eine sichtbare gelbliche Färbung.

81,75 Grm. hinterliessen 0,0257 Grm. Platin, entsprechend 0,0584 Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. Platinsalmiak in 1406 Thln. Weingeist von 76 Proc.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Proc. angestellt. Die Lösung war deutlich gelb. Sie schwärzte sich beim Abdampfen, und 56,5 Grm. derselben hinterliessen 0,0364 Platin, entsprechend 0,08272 Doppelsalz, demnach erfordert 1 Thl. 665 Thle.

b. *Bei Anwesenheit von Salzsäure.*

Der in β. beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass man dem Weingeist erst etwas Salzsäure zufügte. — 76,5 Grm. hinterliessen 0,0501 Grm. Platin = 0,1139 Grm. Platinsalmiak. Demnach hatten 672 Thle. des angesäuerten Weingeistes 1 Thl. Platinsalmiak gelöst.

17. **Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser** (zu §. 71. b.).

a. *In kaltem.* Völlig reiner, frisch gefällter BaO, CO_2, 5 Tage unter häufigem Umschütteln mit Wasser von 16 bis 20° C. digerirt, lieferte ein Filtrat, welches von Schwefelsäure sogleich, von Ammon erst nach langem Stehen getrübt wurde. 84,82 Grm. Lösung hinterliessen 0,0060 BaO, CO_2. Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 14137 Thln.

b. *In heissem.* Derselbe kohlensaure Baryt, 10 Minuten lang mit reinem destillirtem Wasser gekocht, lieferte ein Filtrat, welches dieselben Reactionen zeigte, wie das kalt bereitete, und beim Erkalten vollkommen klar blieb. 84,82 Grm. der heissen Lösung hinterliessen beim Abdampfen 0,0055 Grm. — Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 15421 Thln. kochenden Wassers.

18. **Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält** (zu §. 71. b.).

Eine Auflösung von chemisch reinem Chlorbaryum wurde mit Ammon und kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 12 Stunden stehen gelassen. — Die abfiltrirte Lösung blieb mit Schwefelsäure vollkommen klar, nach sehr langem Stehen schied sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ab. 84,820 Grm. derselben hinterliessen, in einer kleinen Platinschale abgedampft und gelinde geglüht, 0,0006 Grm. — Demnach hatten 141000 Flüssigkeit 1 Thl. Salz gelöst.

19. **Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Wasser** (zu §. 71. c.).

a. Frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln 4 Tage hindurch kalt digerirt. — Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure sogleich, mit Gypslösung nach 1 bis 2 Secunden sehr sichtbare Trübungen, und nach einigem Stehen Nieder-

schläge. 84,82 Grm. desselben hinterliessen 0,0223 Grm. scharf getrockneten Rückstand, also erforderte 1 Thl. Salz 3802 Thle. Wasser.

b. Frisch gefälltes Kieselfluorbaryum von anderer Bereitung wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung erkalten gelassen (wobei sich gelöst gewesenes Salz ausschied). Die mit dem ungelösten Salz alsdann noch lange kalt in Berührung gelassene Flüssigkeit zeigte zu Gypssolution dasselbe Verhalten wie die in a. genannte. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0250. — Demnach erforderte 1 Thl. Salz 3392 Thle. Wasser.

20. Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Salzsäure enthaltendem Wasser (zu §. 71. c.).

a. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, 3 Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliessen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand. Rechnet man denselben als Kieselfluorbaryum, so kommen auf 1 Thl. 733 Thle. Flüssigkeit.

b. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° C. erkaltet, hinterliessen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältniss wie 1 : 640.

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbaryum.

21. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser (zu §. 72. a.).

a. *Von 14° C.*

84,82 Grm. durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsaurem Strontian mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung hinterliessen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 6895 Thln. Wasser.

b. *Von 100° C.*

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsaurem Strontian mit Wasser bereitete Lösung hinterliessen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 9638 Thln. kochenden Wassers.

22. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser (zu §. 72. a.).

a. 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0077 Grm. SrO, SO_3.

b. 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0036 Grm.

c. Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt und 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,82 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0066 Grm.

Nach a. bedarf 1 Thl. SrO, SO_3 11016 Thle.
„ b. „ 1 „ „ „ 11780 „
„ c. „ 1 „ „ „ 12791 „

Mittel 11862 Theile.

23. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure (zu §. 72. a.).

a. Reiner frisch gefällter schwefelsaurer Strontian wurde mit Salpetersäure von 4,8 Proc. 2 Tage lang kalt digerirt. 150 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,3451 Grm., also löst sich 1 Thl. in 435 Thln. Bei einem zweiten Versuche wurde erhalten 1 : 429, im Mittel 1 : 432.

b. Mit Salzsäure von 8,5 Proc. 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,2115, 100 Grm. hinterliessen ferner 0,2104, also löst sich im Mittel 1 Thl. schwefelsaurer Strontian in 474 Thln. Salzsäure von 8,5 Proc.

c. Mit Essigsäure von 15,6 Proc. $\overline{A}$, HO 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,0126, — 100 Grm. hinterliessen ferner 0,0129 Grm., also löst sich 1 Thl. schwefelsaurer Strontian im Mittel in 7843 Thln. obiger Essigsäure.

24. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in kaltem Wasser (zu §. 72. b.).

Frisch gefällter, völlig ausgewaschener Sr O, C O_2 wurde mit destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln einige Tage lang kalt digerirt. 84,820 Lösung hinterliessen abgedampft 0,0047 geglühten Rückstand. 1 Thl. erfordert somit 18045 Thle. Wasser zur Lösung.

25. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 72. b.).

Eine andere Portion des in 24. genannten kohlensauren Strontians wurde 4 Wochen lang mit der genannten Flüssigkeit wie in Nro. 24 digerirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0015 Grm. Sr O, C O_2, also erfordert 1 Thl. 56545 Thle.

Fällt man Chlorstrontiumlösung mit kohlensaurem Ammon und Ammon nach §. 102. 2. a., so wird das Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure nicht getrübt.

26. Löslichkeit des Ca O, C O_2 in kaltem und kochendem Wasser (zu §. 73. b.).

a. Eine wie in 26. b. heiss bereitete Lösung wurde 4 Wochen unter häufigem Umschütteln mit dem ungelöst gebliebenen Niederschlag kalt digerirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0080 CaO, C O_2, 1 Thl. erfordert demnach 10601 Thle.

b. Frisch gefällter Ca O, C O_2 wurde mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht. 42,4100 Lösung hinterliessen beim Abdampfen und schwachen Glühen des Rückstandes 0,0048 Ca O, C O_2, also erfordert 1 Thl. desselben 8834 Thle. siedenden Wassers.

27. Löslichkeit des CaO, C O_2 in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 73. b.).

Reine verdünnte Chlorcalciumlösung wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0013 Grm. Ca O, C O_2, also erfordert 1 Thl. 65246 Thle.

28. Verhalten des Ca O, C O_2 beim Glühen in einem Platintiegel (zu §. 73. b.).

0,7955 Grm. völlig trockenen kohlensauren Kalkes wurden in einem kleinen und dünnen Platintiegel der allmählich gesteigerten, zuletzt möglichst starken Hitze einer guten Berzelius'schen Lampe ausgesetzt. Der Tiegel war offen und lag schief. Nach der ersten $\frac{1}{4}$ Stunde wog der Rückstand

0,6482, — nach ½ Stunde 0,6256, — nach 1 Stunde 0,5927, — nach ⁵⁄₄ Stunden ebensoviel. Dies entspricht 74,5 Proc. (berechnet 56,00 Proc. Kalk). Also war noch lange nicht alle CO_2 ausgetrieben.

29. Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten kleesauren Kalkes (zu §. 73. c.).

0,8510 reiner, scharf getrockneter kohlensaurer Kalk, in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt, auf gewogenem Filter bei 100° C. getrocknet bis zu constantem Gewicht, gaben 1,2461 kleesauren Kalk. Berechnet man denselben als $CaO, C_2O_3 + aq.$, so enthält die gefundene Menge 0,4772 CaO = 56,07 Proc. im kohlensauren Kalk. — Die Rechnung verlangt 56,00 Procent.

30. Verhalten der schwefelsauren Magnesia an der Luft und beim Glühen (zu §. 74. a.).

0,8135 Grm. völlig reine, wasserfreie MgO, SO_3 nahmen an einem klaren, warmen Junitag in einem bedeckten Platintiegel während ½ Stunde um 0,004 Grm. an Gewicht zu, — während 12 Stunden um 0,067 Grm. — Im offenen Tiegel konnte sie wegen fortwährenden Zunehmens nicht mit Genauigkeit gewogen werden.

0,8135 Grm. verloren, eine Zeit lang ganz schwacher Glühhitze ausgesetzt, an Gewicht nichts, — 5 Minuten stark roth geglüht, nahmen sie um 0,0075 Grm. ab. Der Rückstand löste sich alsdann in Wasser nicht mehr klar. — Etwa 0,2 Grm. reine schwefelsaure Magnesia in einem kleinen Platintiegel 15 bis 20 Minuten lang der Hitze eines sehr guten Gasgebläses ausgesetzt, lieferten mit verdünnter Salzsäure eine Lösung, die mit Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung gab.

31. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in reinem Wasser (zu §. 74. b.).

a. Frisch gefällte basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde, nachdem sie mit Wasser vollkommen ausgewaschen worden war, mit Wasser von etwa 15° C. unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang digerirt.

84,82 Grm. der abfiltrirten Lösung hinterliessen 0,0047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

b. Derselbe Niederschlag wurde auf gleiche Weise 3 × 24 Stunden digerirt.

84,82 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0043 Grm.

Mittel 0,0045 Grm.

entsprechend 0,00552 wasserfreiem Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. desselben in 15293 Thln. reinen Wassers.

Die kalt gesättigte Lösung gab, mit Ammon versetzt, nach kurzer Zeit einen deutlichen krystallinischen Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron blieb sie völlig klar, auch nach 2 Tagen zeigte sich kein Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron und Ammon entstand ein ebenso starker Niederschlag, als durch Ammon allein.

32. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in ammonhaltigem Wasser (zu §. 74. b.).

a. Reine basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, viel Wasser zugesetzt und sodann Ammon im

Ueberschuss. Nach 24 Stunden filtrirte man die Flüssigkeit ab, ihre Temperatur war 14° C. — 84,42 Grm. hinterliessen 0,0015 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00184 wasserfreiem Doppelsalz. 1 Thl. des letzteren erfordert demnach 45880 Thle. ammonhaltigen Wassers.

b. Reine basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde mit ammonhaltigem Wasser 4 Wochen unter häufigem Umschütteln digerirt, dann die Flüssigkeit (Temperatur 14° C.) abfiltrirt. 126,63 Grm. hinterliessen 0,0024 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00296 Doppelsalz, also löst sich 1 Thl. des letzteren in 42780 Thln. ammonhaltigen Wassers. — Nach a. und b. im Mittel in 44330 Thln.

33. Späterer Versuch über denselben Gegenstand (zu §. 74. b.)

Frisch gefällte, aufs Sorgfältigste mit Ammon enthaltendem Wasser ausgewaschene phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde in etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, dann Ammon im Ueberschuss zugefügt und 24 Stunden kalt stehen gelassen. 169,64 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0031 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,0038 wasserfreie phosphorsaure Ammon-Magnesia. Also war 1 Thl. in 44600 Thln. der Flüssigkeit gelöst.

34. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salmiak enthaltendem Wasser (zu §. 74. b.).

Frisch gefälltes, völlig ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Thl. Salmiak auf 5 Thle. Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. 18,4945 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0020 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00245 Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. desselben in 7548 Thln.

35. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salmiak und Ammon enthaltendem Wasser (zu §. 74. b.).

Frisch gefälltes, wohl ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Thl. Salmiak auf 7 Thle. ammonhaltiges Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. 23,1283 Lösung hinterliessen 0,0012 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00148 Doppelsalz. 1 Thl. bedarf also 15627 Thle.

36. Verhalten saurer Lösungen von pyrophosphorsaurer Magnesia zu Ammon (zu §. 74. c.).

0,3985 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden mehrere Stunden in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Dieselbe wirkte nicht bemerklich ein. Erst nachdem etwas Wasser zugesetzt war, löste sich der Niederschlag. Die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit lieferte bei Zusatz von überschüssigem Ammon einen ganz krystallinischen Niederschlag. Nach 18 Stunden wurde filtrirt. Erhalten wurden 0,3805 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 95,48 Proc. — Im Filtrat gab phosphorsaures Natron einen geringen Niederschlag, welcher 0,0150 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 3,76 Proc. lieferte.

0,3565 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden in 3 Grm. Salpetersäure von 1,200 specif. Gewicht gelöst, erhitzt, verdünnt und mit Ammon gefällt. Wieder erhalten wurden 0,3485 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 98,42 Proc., — 0,4975 Grm. wurden mit 7,6 Grm. derselben Salpetersäure auf gleiche Weise behandelt. Wieder erhalten wurden 0,4935 Grm., d. i. 99,19 Proc.

0,786 Grm. auf gleiche Weise mit 16,2 Grm. Salpetersäure behandelt, lieferten 0,7765 Grm., d. i. 98,79 Proc.

Demnach:

Verhältniss der PO_5, $2MgO$ *zur Salpetersäure.*

	Wieder erhalten.	Verlust.
1 : 9	98,42 Proc.	1,58
1 : 15	99,19 „	0,81
1 : 20	98,79 „	1,21

37. Löslichkeit der reinen Magnesia in Wasser (zu §. 74. d.).

a. *In kaltem.*

Völlig reine, wohl krystallisirte schwefelsaure Magnesia wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem und kaustischem Ammon gefällt, der Niederschlag aufs Vollständigste ausgesüsst (er enthielt trotzdem noch eine entdeckbare Spur Schwefelsäure), in reiner Salpetersäure mit Vermeidung eines Säureüberschusses gelöst, neuerdings mit kohlensaurem und reinem Ammon gefällt und der Niederschlag wiederum aufs Vollständigste ausgewaschen. — Die so gewonnene, völlig reine basisch kohlensaure Magnesia wurde in einem Platintiegel bis zu völlig constant bleibendem Gewicht geglüht, dann mit destillirtem Wasser, welches beim Abdampfen keine Spur fixen Rückstand liess, auch von Chlor vollkommen frei war, unter häufigem Umschütteln 24 Stunden kalt digerirt.

α. 84,82 Grm. gaben, vorsichtig in einer Platinschale abgedampft, geglühten Rückstand 0,0015; demnach erfordert 1 Thl. reine Magnesia . . 56546 Theile kaltes Wasser.

Nachdem die Magnesia noch weitere 48 Stunden mit dem Wasser digerirt worden war, lieferten

β. 84,82 Grm. 0,0016, demnach erfordert 1 Thl. 53012

γ. 84,82 Grm. 0,0015 . 56546

also im Mittel 55368

Die kalt bereitete Magnesialösung reagirt schwach, aber deutlich, alkalisch, am deutlichsten ist die Reaction sichtbar, wenn man sehr schwach geröthete Lackmustinctur damit vermischt; übrigens lässt sie sich auch an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginenpapier recht gut wahrnehmen, sofern man die Papiere nur einige Zeit mit der Lösung in Berührung lässt.

Von kohlensauren Alkalien wird die Lösung weder so, noch beim Kochen getrübt.

Mit phosphorsaurem Natron bleibt sie ebenfalls klar, setzt man aber Ammon zu, so trübt sie sich nach kurzem Schütteln, und es scheidet sich nach einigem Stehen ein deutlicher Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ab.

b. *In heissem.*

Kocht man reine Magnesia mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche sich in jeder Beziehung wie eine kalt bereitete verhält. Beim Erkalten trübt sie sich nicht, ebenso wenig trübt sich eine kalt bereitete Lösung beim Kochen. — 84,82 Grm. kochend bereiteter Lösung hinterliessen 0,0016 Grm. MgO.

38. Löslichkeit der reinen Magnesia in Chlorkalium- und Chlornatrium-Lösung (zu §. 74. d.).

Drei gleich grosse Kochflaschen wurden folgendermaassen beschickt:

1. Mit 1 Grm. reinem Chlorkalium, 200 CC. Wasser und etwas vollkommen reiner und kohlensäurefreier Magnesia.

2. Mit 1 Grm. reinem Chlornatrium, 200 CC. Wasser und etwas reiner Magnesia.

3. Mit 200 CC. Wasser und etwas reiner Magnesia.

Der Inhalt der 3 Kochflaschen wurde zum Sieden erhitzt und 40 Minuten darin erhalten. Nach dieser Zeit wurden alle 3 Lösungen abfiltrirt und die klaren Filtrate mit gleichen Mengen einer Mischung von phosphorsaurem Natron, Chlorammonium und Ammon versetzt. Nach 12 Stunden war in 3. nur eine sehr geringe, in 1. und 2. eine erheblich stärkere Fällung zu bemerken.

39. Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon etc. (zu §. 75. a.).

a. Versetzt man eine neutrale Thonerde- oder auch Alaunlösung mit Ammon, so entsteht, wie bekannt, ein gelatinöser Niederschlag von Thonerdehydrat. Vermehrt man den Zusatz des Ammons, so dass es zuletzt in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so verschwindet der Niederschlag mehr und mehr, ihn ganz zu lösen, gelingt jedoch nicht.

b. Giesst man einen Tropfen einer verdünnten Alaunlösung in viel Ammon, so erhält man nach dem Umschütteln eine fast völlig klare Lösung, nach längerem Stehen setzen sich jedoch auch aus einer solchen leichte Flocken ab.

c. Filtrirt man eine mit viel Ammon versetzte Thonerdelösung

α. und erhitzt das Filtrat anhaltend zum Kochen, so scheiden sich allmählich in dem Verhältniss, als der Ammonüberschuss entweicht, Flocken von Thonerdehydrat aus;

β. und versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, so scheidet sich alsobald ein sehr bemerklicher flockiger Niederschlag von Thonerdehydrat ab; in der Art, dass bei genugsamer Menge Salmiak alles gelöst gewesene Thonerdehydrat sich ausscheidet;

γ. und versetzt das Filtrat mit anderthalb-kohlensaurem Ammon, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, wie bei β.;

δ. und versetzt das Filtrat mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung, so scheidet sich kein Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen setzen sich (in Folge des durch Verdunstung verminderten Ammongehalts) leichte Flocken ab.

d. Fällt man eine neutrale Thonerdelösung mit kohlensaurem Ammon oder eine durch Salzsäure oder Salpetersäure stark saure mit reinem Ammon, oder setzt man, sofern man mit einer neutralen zu thun hat, ausser dem Ammon noch eine genügende Menge Salmiak hinzu, so kommt auch bei Ueberschuss der Fällungsmittel keine Thonerde in Lösung, wie daraus zu ersehen, dass die Filtrate auch bei fortgesetztem Kochen und Abdampfen völlig klar bleiben.

40. Fällbarkeit der Thonerde aus ihren Lösungen durch Schwefelammonium (zu §. 75. a.).

(Nach Versuchen meines früheren Assistenten, des Herrn J. Fuchs.)

a. 50 CC. einer Lösung von reinem Ammonalaun, welche enthielten 0,3939 Thonerde, wurden mit 50 CC. Wasser und 10 CC. Schwefelammoniumlösung versetzt und nach 10 Minuten filtrirt. Der Niederschlag wog geglüht 0,3825 Grm.

b. Derselbe Versuch wurde mit 100 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3759 Thonerde.

c. Derselbe Versuch wurde mit 200 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3642 Thonerde.

41. Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon (zu §. 76. a.).

Concentrirte, wie verdünnte, mit Salzsäure versetzte, wie neutrale Lösungen von Chromchlorid und Chromalaun wurden mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Nach der Fällung abfiltrirt, zeigten alle Filtrate rothe Farbe, — nach vorhergehendem Kochen abfiltrirt, erschienen, sofern das Kochen lange genug gedauert hatte, alle farblos.

42. Löslichkeit des basisch kohlensauren Zinkoxyds in Wasser (zu §. 77. a.).

Völlig reines, frisch (heiss) gefälltes, basisch kohlensaures Zinkoxyd wurde mit destillirtem Wasser erwärmt, dann viele Wochen unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Die klare Lösung gab mit Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen.

84,82 Grm. hinterliessen 0,0014 Grm. Zinkoxyd, entsprechend basisch kohlensaurem Zinkoxyd (ZnO darin zu 74 Proc. angenommen) 0,0019. Demnach würde 1 Thl. erfordern 44642 Thle.

43. Verhalten des Schwefelzinks beim Auswaschen (zu §. 77. c.).

Bei diesen Versuchen wie auch bei den in No. 44 und 45 aufgeführten wurden die Schwefelmetalle aus den Lösungen der neutralen Salze unter Zusatz von Salmiak mit gelblichem Schwefelammonium gefällt, 24 Stunden verstopft stehen gelassen, und nun erst die klare Flüssigkeit, dann der Niederschlag auf 6 neben einander stehende gleich grosse Filter gebracht, so dass jedes Filter dieselbe Menge des betreffenden Schwefelmetalls, in No. 43 also Schwefelzink, enthielt. Das Auswaschen wurde sofort begonnen und ohne Unterbrechung fortgesetzt und zwar bei I. mit reinem Wasser, bei II. mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser, bei III. mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, bei IV. mit Chlorammonium enthaltendem Wasser, später mit reinem Wasser, bei V. mit Schwefelwasserstoff und Salmiak enthaltendem, später mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, bei VI. mit Schwefelammonium und Salmiak enthaltendem Wasser, später bloss mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser.

Die Filtrate waren anfangs klar und farblos. Beim Auswaschen liefen die 3 ersten Filtrate trüb durch, II. am stärksten, III. am schwächsten trüb; die 3 letzten Filtrate blieben ganz klar. Nach Zusatz von Schwefelammonium blieben alle unverändert; die 3 ersten wurden nicht trüber, die 3 letzten blieben klar. Salmiak wirkt somit entschieden günstig, und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser lässt sich das Salmiak enthaltende verdrängen.

44. Verhalten des Schwefelmangans beim Auswaschen (zu §. 78. e.).

Die wie in 43 erhaltenen Filtrate waren anfangs klar und farblos; nachdem aber das Auswaschen einige Zeit fortgesetzt war, erschien I. farblos, schwach opalisirend, II. weisslich trüb, III. gelblich trüb, IV. farblos, schwach trüb, V. schwach gelblich, fast klar, VI. klar, gelblich. Es ist somit geradezu nothwendig, dass das Waschwasser anfangs Salmiak enthält, wenn es klar bleiben soll, — ebenso kann ein Zusatz von Schwefelammonium nicht vermieden werden, da alle ohne dessen Zusatz erhaltenen Waschwasser bei Zusatz von Schwefelammonium deutliche Schwefelmangan-Niederschläge lieferten.

45. Verhalten des Schwefelnickels (auch des Schwefelkobalts und Schwefeleisens) beim Auswaschen (zu §. 79. c.).

Bei den mit Schwefelnickel vorgenommenen Versuchen wurden die klaren Filtrate weggestellt, dann ausgewaschen. I., II. und III. liefen trüb, IV., V. und VI. klar ab. Nach Beendigung des Auswaschens war I. farblos und klar, wurde aber bei Zusatz von Schwefelammonium braun, II. war schwärzlich klar und blieb so bei Zusatz von Schwefelammonium, III. war schmutzig gelb, klar und erlitt durch Schwefelammonium keine Veränderung, IV. erschien farblos, klar, wurde aber durch Schwefelammonium undurchsichtig schwarz, V. war schwach opalisirend und wurde durch Schwefelammonium braun und klar, VI. war schwach bräunlich opalisirend und erschien nach Zusatz von Schwefelammonium fast rein gelb und klar.

Schwefelkobalt und Schwefeleisen verhalten sich ganz ähnlich. Man ersieht, dass diese Schwefelmetalle bei Gegenwart von Salmiak in Waschwasser sich schneller oxydiren als bei Abwesenheit desselben, ausser in dem Falle, wenn Schwefelammonium zugegen ist.

Das Auswaschen mit Schwefelammonium enthaltender Flüssigkeit ist daher nothwendig und der anfängliche Zusatz von Salmiak sehr zu empfehlen, weil man dadurch der Gefahr nicht leicht ausgesetzt ist, ein trübes Filtrat zu erhalten.

46. Verhalten des durch Alkalien gefällten Kobaltoxydulhydrats (zu §. 80. a.).

Eine Lösung von Kobaltchlorür wurde mit Natronlauge kochend gefällt, und der Niederschlag mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat keine Spur Chlor mehr nachzuweisen war. Der getrocknete und geglühte Rückstand, mit Wasser erwärmt, zeigte keine alkalische Reaction. Er wurde durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt, dann das metallische Kobalt mit Wasser warm digerirt. Das abgegossene Wasser zeigte selbst nach starkem Concentriren keine alkalische Reaction, das metallische Kobalt dagegen, feucht mit Curcumapapier in Berührung, bräunte dieses stark.

47. Löslichkeit des kohlensauren Bleioxyds (zu §. 83. a.).

a. *In reinem Wasser.* Frisch gefälltes reines und wohl ausgewaschenes Salz wurde mit Wasser von mittlerer Temperatur 8 Tage unter häufigem Umschütteln digerirt. — 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft, 0,0019 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,00167 kohlensaurem Bleioxyd. Also löst sich 1 Thl. desselben in 50551 Thln. Wasser. — Diese Lösung blieb, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, völlig farblos, so dass auch beim Hindurchsehen durch die in einem Probecylinder befindliche Lösung von oben keine Färbung bemerkt werden konnte.

b. *In Wasser, welches ein wenig essigsaures Ammon und ausserdem kohlensaures Ammon nebst Ammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von reinem essigsaurem Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, das Ganze gelinde erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. — 84,42 Grm. Filtrat hinterliessen, mit ein wenig Schwefelsäure abgedampft, 0,0041 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0036 Grm. kohlensaurem Salz. — 1 Thl. desselben erfordert demnach 23450 Thle. obigen Lösungsmittels. — Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Durch-

sehen durch den Probecylinder von neben kaum, von oben deutlich wahrnehmbare Färbung. Nach längerem Stehen setzten sich Spuren von Schwefelblei ab.

c. *In Wasser, welches viel salpetersaures Ammon, ausserdem kohlensaures Ammon und Aetzammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei wurde mit Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 8 Tage stehen gelassen. Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff versetzt, gab eine beim Hindurchsehen durch den Cylinder von neben wenig, von oben aber sehr deutlich zu erkennende Bräunung. Die Quantität des gelösten Bleies betrug unverkennbar etwas mehr als bei b.

48. Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds (zu §. 83. b.).

Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt. Nach längerem Stehen abfiltrirt, zeigte das Filtrat zu Schwefelwasserstoff ein ganz ähnliches Verhalten wie das in Nro 47. b. genannte Filtrat, d. h. die Flüssigkeit erschien beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben nicht, von oben schwach bräunlich. — Ein gleiches Verhalten wurde bei einem zweiten ähnlichen Versuche beobachtet, bei welchem der Lösung salpetersaures Ammon zugefügt worden war.

49. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser (zu §. 83. d.).

Völlig ausgewaschenes schwefelsaures Bleioxyd wurde noch feucht mit Wasser übergossen und unter Umschütteln 5 Tage lang bei 10° bis 15° C. digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, bei 11° C. abfiltrirt, 0,0037 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Thl. 22816 Thle. reines Wasser von 11° C.

Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben wenig, von oben deutlich braune Färbung.

50. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in schwefelsäurehaltigem Wasser (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, ganz gelinde erwärmt und der Niederschlag einige Tage hindurch absitzen gelassen. 80,31 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0022 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Thl. 36504 Thle. obigen Lösungsmittels. Diese Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben farblose, von oben kaum ein wenig dunkler erscheinende Flüssigkeit.

51. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze und freie Schwefelsäure enthält (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit ziemlich viel salpetersaurem Ammon, dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einigen Tagen abfiltrirt, zeigte sich das Filtrat gegen Schwefelwasserstoffwasser fast völlig indifferent, von oben durch den Probecylinder gesehen, erschien es kaum merklich dunkler als reines Wasser.

52. Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen (zu §. 83. d.).

Bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Schwefels geben Erdmann und Marchand (Journ. für prakt. Chem. XXXI. S. 385) an, dass das

schwefelsaure Bleioxyd beim Glühen etwas Schwefelsäure verliere. — Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, erhitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO, SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm.

53. Verhalten des Schwefelbleies beim Trocknen bei 100⁰ C. (zu §. 83. f.).

Schwefelblei, aus einer Lösung von reinem essigsauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, wurde, nachdem es getrocknet war, längere Zeit bei 100⁰ C. erhalten und von Zeit zu Zeit gewogen. Die folgenden Zahlen zeigen die bei 5 Wägungen erhaltenen Zunahmen:

I. 0,8154, II. 0,8164, III. 0,8313, IV. 0,8460, V. 0,864.

54. Verhalten des metallischen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen mit Wasser (zu §. 84. a.).

Um mich zu überzeugen, in welcher Weise eine Abnahme des metallischen Quecksilbers beim Trocknen, sowie beim Kochen mit Wasser stattfinde, und ferner welche Art des Trocknens die beste sei, stellte ich die folgenden Versuche an:

6,4418 Grm. völlig reines in einem Uhrglase befindliches Quecksilber übergoss ich mit destillirtem Wasser, nahm dasselbe durch Abgiessen, sodann mittelst Fliesspapiers wieder so vollständig wie möglich weg und wog. Ich hatte jetzt 6,4412 Grm. Nachdem das Quecksilber einige Stunden an der Luft gestanden hatte, wog es 6,4411 Grm. — Ich stellte diese 6,4411 Grm. nunmehr bei einer Temperatur von etwa 17⁰ C. unter eine Glocke neben Schwefelsäure. Nach 24 Stunden hatte sich das Gewicht nicht im mindesten geändert. — Ich brachte die genannte Menge Quecksilber in einen Kolben, übergoss mit viel destillirtem Wasser und kochte eine Viertelstunde lang heftig. Nach dieser Zeit brachte ich das Quecksilber wieder auf das Uhrglas, trocknete es mit Fliesspapier aufs Sorgfältigste und wog. Es betrug 6,4402 Grm. — Da ich fand, dass an einer Franze des Papiers eine Spur Quecksilber war hängen geblieben, wiederholte ich denselben Versuch mit den 6,4402 Grm. — Nach viertelstündigem Kochen mit Wasser ergab sich ein Verlust von 0,0004 Grm. — Die noch übrigen 6,4398 Grm., 6 Tage lang bei starker Sommerhitze an der Luft stehend, verloren nur 0,0005 Grm.

55. Verhalten des Quecksilbersulfids zu Kalilauge, Schwefelammonium etc. (zu §. 84. c.).

a. Kocht man reines, frisch gefälltes Quecksilbersulfid mit reiner Kalilauge, so löst sich keine Spur; die abfiltrirte Flüssigkeit gibt, mit Salzsäure versetzt, nicht die mindeste Fällung oder Färbung.

b. Kocht man Quecksilbersulfid mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium oder Schwefel, so erfolgt vollständige Lösung.

c. Digerirt man frisch gefälltes Quecksilbersulfid kalt mit gelblichem oder stark gelbem Schwefelammonium, so lösen sich geringe, aber doch deutlich wahrnehmbare Spuren von Schwefelquecksilber, während bei heisser Digestion so geringe Spuren in Lösung gehen, dass man dieselben kaum nach-

weisen kann. (Vergl. meine darüber angestellten Versuche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 140.)

d. Lässt man völlig ausgewaschenes Quecksilbersulfid mit Wasser befeuchtet an der Luft stehen, so verändert es sich nicht im mindesten, wenigstens zeigte die Flüssigkeit, die durch Auswaschen von 24 Stunden lang der Luft ausgesetztem feuchtem Quecksilbersulfid erhalten war, weder saure Reaction noch Gehalt an Quecksilber oder Schwefelsäure.

56. Verhalten des Kupferoxyds beim Glühen (zu §. 85. b.).

Reines Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt) wurde in einem Platintiegel geglüht, alsdann neben Schwefelsäure erkaltet gewogen. — Seine Menge betrug 3,5420 Grm. Dasselbe wurde nun 5 Minuten lang über der Berzelius'schen Lampe möglichst stark geglüht, dann wie zuvor gewogen. Seine Menge betrug genau ebensoviel, — nach nochmaligem 5 Minuten langem Glühen hatte es ebenfalls weder ab- noch zugenommen.

57. Verhalten des Kupferoxyds an der Luft (zu §. 85. b.).

Ein Platintiegel mit 4,3921 Grm. schwach geglühtem Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd bereitet) wurde mit seinem Deckel bedeckt 10 Minuten (im Winter in der warmen Stube) stehen gelassen. Sein Inhalt betrug jetzt 4,3939 Grm.

Das Kupferoxyd wurde jetzt möglichst heftig über der Weingeistlampe geglüht. — Nach 10 Minuten langem Stehen im bedeckten Tiegel hatte es nicht merklich, — nach 24 Stunden um 0,0036 Grm. zugenommen.

58. Verhalten des Schwefelwismuths beim Trocknen bei 100° C. (zu §. 86. e.).

0,4558 Grm. auf nassem Wege dargestelltes Schwefelwismuth wurden auf einem Uhrglase in den Exsiccator gebracht und bei mittlerer Temperatur stehen gelassen. Nach 3 Stunden betrug das Gewicht 0,4270, nach 6 Stunden 0,4258, nach 2 Tagen genau eben so viel.

0,3602 Grm. des so getrockneten Wismuths wogen, 15 Minuten bei 100° C. getrocknet, 0,3596, nach einer weiteren halben Stunde 0,3599, nach einer weiteren halben Stunde 0,3603, nach zwei Stunden 0,3626. — Bei einem zweiten Versuche wurde das Trocknen 4 Tage lang fortgesetzt und eine ständige Gewichtszunahme beobachtet.

0,5081 Grm. im Exsiccator getrockneten Schwefelwismuths wurden in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Nach gelindem Glühen betrug die Menge 0,5002, nach nochmaligem Erhitzen 0,4992. Es verflüchtigte sich beim Glühen im Kohlensäurestrom sichtlich Schwefelwismuth.

59. Verhalten des Schwefelcadmiums zu Ammon etc. (zu §. 87. c.).

Reines, frisch gefälltes Schwefelcadmium wurde in Wasser vertheilt, und mit dieser Flüssigkeit folgende Versuche gemacht:

a. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon versetzt, kalt digerirt, dann filtrirt. — Die Lösung, mit Salzsäure versetzt, blieb vollkommen klar.

b. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon heiss digerirt. Die Lösung blieb mit Salzsäure ebenfalls vollkommen klar.

c. Ein Theil wurde mit Cyankaliumlösung versetzt und nach längerer Digestion abfiltrirt. – Die Lösung blieb, nach Zusatz von Salzsäure, ebenfalls ganz klar.

d. Ein Theil wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt, digerirt und filtrirt. — Die Lösung trübte sich nach Zusatz von Salzsäure rein weiss. — (Diese Versuche stellte ich an im Hinblick auf eine Bemerkung Wackenroder's im Repertor. der Pharm. von Buchner, 46, 226.)

60. Verhalten des gefällten Antimonsulfürs beim Trocknen (zu §. 90. a.).

0,4457 Grm. reines gefälltes Dreifach-Schwefelantimon, welche bei 100° C. constantes Gewicht gezeigt hatten, verloren, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, 0,0011 Wasser. — 0,2899 Grm. im Exsiccator getrocknetes gefälltes Antimonsulfür verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,0007, und 0,1932 Grm. des so bei 100° C. getrockneten gaben, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, ab 0,0012, — nach stärkerem Erhitzen, wobei Schwefelantimondämpfe anfingen zu entweichen, betrug der Gesammtverlust gegenüber dem bei 100° C. getrockneten Schwefelantimon 0,0022 Grm. — 0,1670 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz verloren ferner, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, 0,0005 Grm.

61. Löslichkeit der arsensauren Ammonmagnesia in Wasser, ammon- und salmiakhaltigem Wasser (zu §. 92. c.).

Die Versuche, deren Resultate §. 92. c. angegeben, sind in der Zeitschrift für analytische Chem. 3. Jahrg. Heft 2 mitgetheilt.

62. Wassergehalt der Kieselsäurehydrate (zu §. 93. 9.). (Versuche meines Assistenten, des Herrn Lippert.)

Eine verdünnte Wasserglaslösung wurde langsam in Salzsäure getröpfelt, so lange der Niederschlag sich noch schnell löste, dann die klare Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, bis sie zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrte. Diese Gallerte wurde mittelst Fliesspapiers möglichst getrocknet, in Wasser vertheilt und durch Decantation so lange ausgewaschen bis die Flüssigkeit nicht im Mindesten mehr auf Chlor reagirte. Man brachte sie dann auf ein Filter, breitete dieses auf Fliesspapier aus, bis das Kieselsäurehydrat durch freiwilliges Abdunsten des Wassers eine krümelige Masse bildete. Die eine Hälfte (I) derselben wurde 8 Wochen lang unter dem Exsiccator über Schwefelsäure unter zeitweiligem Zerreiben getrocknet, die zweite Hälfte (II) trocknete man unter denselben Umständen, aber im luftverdünnten Raume. Beide brachte man schnell in verschlossene Röhrchen und bewahrte dieselben unter der Exsiccatorglocke auf.

Das Wägen der bei 100° C. getrockneten Substanz geschah zwischen Uhrgläsern. Behufs der Glühung des Rückstandes liess man diesen durch Stehen an der Luft sich wieder mit Wasserdampf sättigen, weil er ausserdem zu sehr stäubte, betröpfelte ihn dann auf dem Uhrglase mit Wasser, spritzte die Masse in einen Platintiegel, trocknete im Wasserbade ein und glühte dann vorsichtig, zuletzt sehr stark.

Die Substanz I. enthielt, im Exsiccator getrocknet:

	Versuch 1	Versuch 2
Wasser, unter und bei 100° C. entweichend	4,19	9,28
„ über 100° C. entweichend	4,76	
Kieselsäure	91,05	90,72
	100,00	100,00

Das bei 100° C. getrocknete Hydrat besteht somit aus 4,97 Wasser und 95,03 Kieselsäure, und es verhält sich in der im Exsiccator getrockneten Substanz der Sauerstoff des gesammten Wassers zum Sauerstoff der Kieselsäure nach Versuch 1 wie 1 : 6,1, nach Versuch 2 wie 1 : 5,86, und in der bei 100° C. getrockneten Substanz der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1 : 11,5.

Die Substanz II. enthielt, im Exsiccator getrocknet:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Wasser, unter und bei 100° C. entweichend	4,75	4,71	9,95
„ über 100° C. entweichend	5,26	5,21	
Kieselsäure	89,99	90,08	90,05
	100,00	100,00	100,00

Das bei 100° C. getrocknete Hydrat besteht somit im Mittel aus 5,49 Wasser und 94,51 Kieselsäure, und es verhält sich in der im Vacuum über Schwefelsäurehydrat getrockneten Substanz der Sauerstoff des gesammten Wassers zum Sauerstoff der Kieselsäure im Mittel der drei gut übereinstimmenden Versuche wie 1 : 5,41, — und in der bei 100° C. getrockneten Substanz wie 1 : 10,43.

63. Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Lithion.

Die betreffenden Versuche habe ich mittlerweile in der Zeitschrift für analyt. Chem. 1, 42 mitgetheilt.

64. Bestimmung des Baryts durch Fällung mit kohlensaurem Ammon (zu §. 101. 2. a.).

0,7553 reines geglühtes Chlorbaryum gaben, nach §. 101. 2. a. gefällt, 0,7142 BaO, CO_2, enthaltend 0,554719 BaO = 73,44 Proc. (100 Thle. $BaCl$ hätten liefern müssen 73,59), es wurden somit erhalten 99,79 statt 100,00.

65. Bestimmung des Baryts in organischen Salzen (zu §. 101. 2. b.).

0,686 Grm. traubensaurer Baryt [2 ($BaO, \overline{U}v$) + 5 aq.] gaben, nach §. 101. 2. b. behandelt, 0,408 kohlensauren Baryt = 0,3169 BaO = 46,20 Proc. (berechnet 46,38 Proc.), d. i. 99,61 statt 100,00.

66. Bestimmung des SrO als SrO, SO₃ (zu §. 102. 1. a.).

a. 1,2398 $SrCl$ gaben, in Wasser gelöst, mit SO_3 im Ueberschuss gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen) 1,4113 SrO, SO_3 = 0,795408 SrO = 64,15 Proc., berechnet 65,38 Proc., d. i. 98,12 statt 100,00.

b. 1,1510 SrO, CO_2 gaben, in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit SO_3 aus ziemlich verdünnter Lösung gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen), 1,4024 SrO, SO_3 = 0,79039 SrO = 68,68 Proc., berechnet 70,07 Proc., d. i. 98,02 statt 100,00.

67. Bestimmung des Strontians als SrO, SO₃ mit Correction (zu §. 102. 1.).

Das Filtrat betrug bei dem Nro. 66. b.) beschriebenen Versuche 190,840 Grm. Da 11862 Thle. schwefelsäurehaltiges Wasser nach Nro. 22. 1 Thl. schwefelsauren Strontian lösen, so lösen 190,840 Grm. 0,0161 Grm. — Das Waschwasser betrug 63,610 Grm. — Da nach Nro. 21. 6895 Thle. Wasser 1 Thl. SrO, SO_3 lösen, so lösen 63,610 Grm. 0,0092 Grm.

Addirt man zu der oben erhaltenen Menge SrO, SO_3 = 1,4024 die in Auflösung übergegangenen Antheile 0,0161 und 0,0092, so erhält man im Ganzen 1,4277 Grm., entsprechend 0,80465 SrO, d. i. 69,91 Proc. im SrO, CO_2 (berechnet 70,07) oder 99,77 statt 100,00.

68. **Bestimmung des Strontians als kohlensaurer Strontian** (zu §. 102. 2.).

1,3104 Chlorstrontium gaben, nach §. 102. 2. gefällt, 1,2204 SrO, CO_2, enthaltend 0,8551831 SrO = 65,26 Proc. (berechnet 65,38), somit wurden erhalten 99,82 statt 100,00.

69. **Bestimmung des CaO als CaO, SO_3 durch Fällung** (zu §. 103. 1. a.).

(Zu den Versuchen Nro. 69 bis 72 und 74 wurde chemisch reiner, lufttrockener kohlensaurer Kalk verwendet, in dessen einem Theil durch sehr vorsichtiges Erhitzen die Menge des wasserfreien kohlensauren Kalkes bestimmt worden war. 0,7647 Grm. gaben nämlich 0,7581, nach nochmaligem höchst gelindem Glühen änderte sich das Gewicht nicht. Hieraus berechnen sich für den angewandten lufttrockenen kohlensauren Kalk 55,516 Proc. Kalk.)

1,1860 Grm. des besagten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 1. a. mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, 1,5949 CaO, SO_3, enthaltend 0,65598 CaO, d. i. 55,31 Proc. (berechnet 55,51), somit wurden erhalten 99,64 statt 100,00.

70. **Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit kohlensaurem Ammon und Auswaschen mit reinem Wasser** (zu §. 103. 2. a.).

1,1437 des in Nro. 69 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und wie angegeben gefällt, 1,1243 Grm. wasserfreien CaO, CO_2, enthaltend 0,629608 CaO = 55,05 Proc. (berechnet 55,51), also wurden erhalten 99,17 statt 100,00.

71. **Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit oxalsaurem Ammon aus alkalischer Lösung** (zu §. 103. 2. b. α.).

1,1734 des in Nro. 69 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. α. behandelt, 1,1632 CaO, CO_2 (Reaction nicht alkalisch), enthaltend 0,651392 = 55,513 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 99,99 statt 100,00.

72. **Bestimmung des CaO als oxalsaurer Kalk** (zu §. 103. 2. b. α.).

0,8570 des in Nro. 69 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° C. bis zu constant bleibendem Gewichte getrocknet. Der Niederschlag ($CaO, \bar{O}$ + aq.) betrug 1,2461 Grm., enthaltend 0,477879 CaO = 55,76 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 100,45 statt 100,00.

73. **Maassanalytische Bestimmung des als oxalsaurer Kalk gefällten Kalkes** (zu §. 103. 2. b. α.).

In einer und derselben Lösung von reinem Chlorcalcium wurde in 10 CC. der Kalk zwei Mal gewichtsanalytisch (Fällung mit oxalsaurem Ammon, Wägung als CaO, CO_2), zwei Mal alkalimetrisch (S. 202 a.) und zwei Mal durch Fällung

mit oxalsaurem Ammon und Bestimmen der im Niederschlage enthaltenen Oxalsäure mit Chamäleonlösung bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

a. gewichtsanalytisch.	b. alkalimetrisch.	c. mit Chamäleonlösung.
0,5617 CaO, CO_2	0,5614	0,5613
0,5620 „	0,5620	0,5620

74. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung als $CaO, \bar{O}$ aus saurer Lösung (zu §. 103. 2. b. β.).

0,8570 des in Nro. 69 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. β. gefällt, 0,8476 CaO, CO_2 (nicht alkalisch reagirend, durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon sein Gewicht nicht im mindesten verändernd), enthaltend 0,474656 CaO = 55,39 Proc. (berechnet 55,51), demnach gefunden 99,78 statt 100,00.

75. Bestimmung der MgO als $2 MgO, PO_5$ (zu §. 104. 2.).

a. 1,0587 reine wasserfreie MgO, SO_3 gaben, in Wasser gelöst und nach §. 104. 2. gefällt, 0,9834 pyrophosphorsaure Magnesia, enthaltend 0,35438 MgO = 33,476 Proc. (berechnet 33,33), somit wurden gefunden 100,43 statt 100,00.

b. 0,9672 MgO, SO_3 gaben 0,8974 $PO_5, 2 MgO$, d. i. 33,43 Proc. MgO (berechnet 33,33), somit gefunden 100,30 statt 100,00.

76. Fällung des essigsauren Zinkoxyds durch Schwefelwasserstoff (zu §. 108. b.).

a. Eine Lösung von reinem essigsauren Zinkoxyd wurde mit Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss behandelt. Die nach einigem Stehen abfiltrirte Lösung blieb, mit Ammon versetzt, anfangs vollkommen klar; nach langem Stehen hatten sich wenige kaum sichtbare Flocken abgeschieden.

b. Ebenso verhielt sich eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, der vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff ziemlich viel Essigsäure zugesetzt worden war.

77. Bestimmung des Mangans auf maassanalytischem Wege nach E. Lenssen (zu §. 109. 4.).

Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. Jahrg. 3, Heft 2.

78. Bestimmung des Eisens als Eisensulfür (zu §. 113. 2.).

10 CC. einer reinen Eisenchloridlösung lieferten, mit Ammon gefällt, 0,1453 Eisenoxyd, entsprechend 0,10171 Eisen.

10 CC. lieferten, mit Ammon und Schwefelammonium gefällt und nach §. 113. 2. behandelt, 0,1596 Eisensulfür, entsprechend Eisen 0,10157.

10 CC. lieferten ferner 0,1605 Eisensulfür, entsprechend 0,1021 Eisen.

79. Bestimmung der Jodmenge, welche zur Oxydation von Zinnchlorürlösung bei verschiedenem Salzsäuregehalt derselben erforderlich ist (zu §. 113. 3. b. Anmerkung auf S. 242) und

80. Bestimmung des Eisenoxyds auf maassanalytischem Wege (nach §. 113. 3. b.).

Die betreffenden Versuche sind mittlerweile in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26. mitgetheilt worden.

81. Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd (zu §. 116. 4. und §. 116. 7. b.).

In 1,0083 Grm. reinem salpetersauren Bleioxyd wurde der Gehalt an Blei nach §. 116. 4. als chromsaures Bleioxyd bestimmt. Der Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Erhalten 0,9871 Grm., entsprechend 0,67833 Bleioxyd oder 67,3 Proc. im salpetersauren Bleioxyd. Die Berechnung erfordert 67,4 Proc.

0,9814 salpetersaures Bleioxyd lieferten ferner 0,9625 Grm. chromsaures Bleioxyd, entsprechend 67,4 Proc.

1,1472 Grm. salpetersaures Bleioxyd wurden mit chromsaurem Kali gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit 60 CC. einer sauren Eisenchlorürlösung erhitzt, welche in 10 CC. 0,1197 Grm. Eisen enthielt. Zum Zurücktitriren verbrauchte man 25 CC. einer Chamäleonlösung, von der 100 CC. 0,55266 Grm. Eisen entsprechen. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 67,18 Proc. Bleioxyd im salpetersauren Bleioxyd (anstatt 67,40).

82. Bestimmung des Quecksilbers als Metall auf nassem Wege mittelst Zinnchlorürs (zu §. 118. 1. b.).

2,010 Grm. Quecksilberchlorid lieferten 1,465 Grm. Quecksilber, d. i. statt 73,83 Proc. 72,88 oder statt 100,00 Thle. 98,71 (Schaffner). Der Verlust ist nicht in der Methode begründet, d. h. er rührt nicht von dem beim Kochen und Trocknen verdampfenden Quecksilber her (Versuch 54), sondern seine Ursache ist die, dass man in der Regel das Quecksilber nicht ganz vollständig absitzen lässt und überhaupt durch Mangel an Sorgfalt beim Decantiren, Abtrocknen mit Papier etc. Verlust veranlasst.

83. Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Zink in der Platinschale (zu §. 119. 2.).

30,8820 Grm. reiner Kupfervitriol wurden in Wasser zu 250 CC. gelöst. 10 CC. der Lösung enthielten somit 0,31387 Grm. metallisches Kupfer.

a. Aus 10 CC. derselben wurden durch Fällung mit Zink in einer Platinschale erhalten 0,3140 = 100,06 Proc.

b. Aus 10 CC. wurden ferner erhalten 0,3138 = 100,00 Proc.

84. Verhalten des durch Zink gefällten Kupfers beim Glühen im Wasserstoffstrom (zu S. 278. Anmerk.).

0,7961 Grm. mit Zink im Platintiegel aus einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Kupfervitriollösung gefälltes, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gut ausgewaschenes und bei 100° C. getrocknetes Kupfer wogen nach viertelstündigem Glühen im Wasserstoffstrom 0,7952 Grm.

85. Bestimmung des Kupfers als Kupferrhodanür (zu §. 119. 3.).

0,5965 Grm reiner Kupfervitriol wurden in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von überschüssiger schwefliger Säure mit Rhodankalium gefällt. Der wohl ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Niederschlag wog 0,2893, entsprechend 0,1892 CuO = 31,72 Proc. — Da nun der Kupfervitriol 31,83 Proc. enthält, so wurden erhalten 99,66 statt 100.

86. Bestimmung des Kupfers nach der de Haen'schen Methode (zu §. 119. 4. c.).

Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,0254 Grm. metallisches Kupfer, wurden mit Jodkalium, dann mit 50 CC. einer Lösung von schwefliger Säure versetzt (50 CC. entsprechend 12,94 CC. Jodlösung). Nach Zusatz von Stärkekleister wurde Jodlösung zugefügt bis zur Blaufärbung.

Es waren erforderlich:

a. 4,09
b. 3,95
c. 4,06
d. 3,95

Da 100 CC. Jodlösung enthielten 0,58043 Jod, so berechnen sich hieraus folgende Resultate:

a. 0,0256 Cu statt 0,0254
b. 0,0260 „ „ „
c. 0,0257 „ „ „
d. 0,0260 „ „ „

Ein mit 100 CC. derselben Kupferlösung angestellter Versuch lieferte 0,2606 statt 0,254 Kupfer. — Als zu 10 CC. der Kupferlösung salpetersaures Ammon und etwas verdünnte Salzsäure gesetzt wurde, gebrauchte man zum Zurücktitriren 3,5 und 3,4 CC. statt 4,00, also war viel mehr Jod ausgeschieden, als dem Kupferoxyd entsprach.

87. Wirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung (zu §. 119. d.).

a. Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,1 Grm. Vitriol, wurden mit Ammonflüssigkeit in steigenden Mengen und so viel Wasser versetzt, dass die Concentration bei allen gleich war, dann Cyankaliumlösung zugetröpfelt, bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Man brauchte folgende Quantitäten:

Kupferlös.	Ammonflüss.	Wasser.	Cyankaliumlös.
10 CC.	4 CC.	12 CC.	6,7 CC.
10 CC.	8 CC.	8 CC.	6,85 CC.
10 CC.	16 CC.	0 CC.	7,1 CC.

Auch neutrale Ammonsalze sind von Einfluss, wie nachstehende, einen Tag später mit denselben Lösungen angestellte Versuche zeigen.

Kupferlös.	Ammonflüss.	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	2 CC.	14 CC.	6,70 CC.
10 CC.	2 CC.	14 CC. Salmiaklösung (1 : 10)	7,40 CC.
10 CC.	6 CC.	10 CC. Wasser 4 CC. SO_3 dil. (1 : 5)	7,00 CC.
10 CC.	2 CC.	8 CC. NH_4O, NO_5 (1 : 10) 6 CC. Wasser	7,30 CC.

b. Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,1 Grm. Vitriol, wurden mit 10 CC. einer Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon (1 : 10) versetzt und theils nach Zusatz von Wasser, theils nach Zusatz von neutralen

Ammonsalzlösungen mit Cyankaliumlösung bei 60° C. bis zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt. Man gebrauchte

Kupferlösung	Kohlens. Ammon	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	10 CC.	10 CC. Wasser	16,4 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. Wasser	16,6 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. schwefelsaur. Ammon (1 : 10)	16,9 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. schwefels. Ammon (1 : 10)	17,1 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. salpeters. Ammon (1 : 10)	17,0 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. salpeters. Ammon (1 : 10)	17,1 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. Chlorammonium (1 : 10)	17,1 CC.
10 CC.	10 CC.	10 CC. Chlorammonium (1 : 10)	17,1 CC.

Ein Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20), wie solchen Fleck anräth, erleichtert das Treffen der Endreaction nicht wesentlich, da die gegen das Ende hin roth gefärbte Lösung durch weiteres Cyankalium allmählich schwach gelb wird und sich dann auch nach Zusatz von mehr Cyankalium erst nach einigem Stehen vollständig entfärbt.

88. Fällung des salpetersauren Wismuthoxyds durch kohlensaures Ammon (zu §. 120. 1. a.).

Versetzt man eine Wismuthlösung mit Wasser, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon, und filtrirt ohne zu erwärmen ab, so färbt sich das Filtrat beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel schwarzbraun, erhitzt man die trübe Mischung aber vor dem Filtriren eine kurze Zeit bis fast zum Kochen, so wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr oder doch nur so wenig gebräunt, dass man die Farbenveränderung beim Hindurchsehen von oben durch ein ganz mit der Flüssigkeit gefülltes Proberöhrchen kaum mehr wahrnehmen kann. – Die Erscheinung bleibt sich gleich, sowohl wenn die Wismuthlösung viel, als auch wenn sie wenig freie Salpetersäure enthält.

89. Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon (zu §. 125. 1.).

0,559 Grm. reinster lufttrockener Brechweinstein lieferten, nach §. 125. 1. behandelt, 0,2902 Grm. bei 100° C. getrocknetes Schwefelantimon, gleich 0,2492 Grm. oder 44,58 Proc. Antimonoxyd; beim Erwärmen im Kohlensäurestrom, bis der Niederschlag schwarz wurde, verlor derselbe, vom Theil aufs Ganze berechnet, 0,0079 Grm., somit blieben 0,2823 Grm. wasserfreies Schwefelantimon, entsprechend 0,24245 Grm. oder 43,37 Proc. Antimonoxyd. Da nun im Brechweinstein 43,70 Proc. Antimonoxyd enthalten sind, so wurden beim blossen Trocknen bei 100° C. 102,01, dagegen beim Erhitzen bis zum Schwarzwerden 99,24 statt 100 erhalten.

90. Verhalten einer salzsauren Antimonoxydlösung zu Oxydationsmitteln (zu §. 125. 3.).

Dieser Gegenstand hat mittlerweile vollständige Erledigung gefunden. Vergl. Kessler, Pogg. Annal. 118. 17. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 383 ff. und Nachträge S. 962.

91. Versuche, betreffend die maassanalytische Bestimmung des Antimons (zu §. 125. 3.).

5,0822 Grm. chemisch reiner Brechweinstein wurden zu 250 CC. gelöst.

Je 10 CC. der Lösung wurden mit verschiedenen Mengen kalt gesättigter Lösung von reinem doppelt-kohlensauren Natron, ferner mit verschiedenen Wassermengen versetzt und nach Zusatz von je 2 CC. Stärkekleister Jodlösung (100 CC. = 0,53064 Jod, entsprechend 0,30501 $Sb\,O_3$) zugetröpfelt, bis zur eintretenden Jodamylumreaction.

1. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 5 CC. Lösung von $Na\,O$, $2\,C\,O_2$ gebrauchten 29,9 Jodlösung bis zum ersten Eintritt einer beim Umschütteln einen Augenblick bleibenden röthlichen Färbung, 30,1 CC. bis zur entschiedenen blauen Färbung. Auch diese verschwand nach einiger Zeit wieder.

2. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 10 CC. Lösung von $Na\,O$, $2\,C\,O_2$. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, sogleich wieder verschwindend, bei 29,4 CC. deutliche Blaufärbung, erst nach $^1/_4$ Stunde wieder verschwindend.

3. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von $Na\,O$, $2\,C\,O_2$. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche, erst nach $^1/_4$ Stunde verschwindende Blaufärbung.

4. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von $Na\,O$, $2\,C\,O_2$ + 100 CC. Wasser. Bei 29,2 röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche Blaufärbung.

Die drei letzten Versuche gaben somit eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Da 29,5 CC. Jodlösung 0,08998 $Sb\,O_3$ entsprechen und diese enthalten sind in 0,20329 Brechweinstein, so liefern die beiden letzten Versuche 44,26 Proc. Antimonoxyd im Brechweinstein. Die Formel erfordert (Sb = 122) 43,70. — Lässt man das erste Eintreten der röthlichen Färbung, welches beim Umrühren eine kurze Zeit bleibt, als Endreaction gelten, so wurden nur 29,2 CC. gebraucht, und man erhält die richtigere Zahl 43,81 Antimonoxyd im Brechweinstein.

92. Einwirkung von Jodlösung auf kohlensaure Natronlösung (zu §. 125. 3.).

Verwendet wurde eine Lösung von reinem, von reducirenden Substanzen vollkommen freiem, einfach-kohlensaurem Natron*), welche in 100 CC. 5 Grm. wasserfreies Salz enthielt. Die Jodlösung enthielt in 100 CC. 0,53064 Grm. Jod. Die Temperatur betrug 19,5° C. — Die Menge des dünnen Stärkekleisters, welche jeder Probe zugesetzt wurde, betrug 2 CC. Es wurde unterschieden:

a. der Punkt, bei dem die erste ganz schwach blaue Nüance eintrat;

b. der Punkt, bei dem die Flüssigkeit so blau erschien, als 30 CC. Wasser, die mit 2 CC. Stärkekleister und 1 Tröpfchen Jodlösung versetzt wurden.

*) Dasselbe war aus aufs Beste ausgewaschenem doppelt-kohlensauren Natron bereitet. 20 CC. wurden durch einen Tropfen einer verdünnten Chamäleonlösung roth. Die Röthung blieb bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss.

	NaO, CO_2 Lösung.	Wasser.	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0	0,2	0,4
2.	20 CC.	60	0,55	0,8
3.	20 CC.	120	0,8	1,2
4.	20 CC.	280	1,7	2,2

Zieht man bei 1. einen Tropfen, bei 2. zwei Tropfen, bei 3. 0,1 CC. und bei 4. 0,2 CC. Jodlösung ab, als diejenigen Mengen, welche reines mit Stärkekleister versetztes Wasser zur Blaufärbung bedarf, so ersieht man aufs Deutlichste, dass eine und dieselbe Menge kohlensaures Natron eine um so grössere Menge Jod an der Jodamylumbildung verhindert, je bedeutender die Wassermenge ist.

93. Einwirkung von Jodlösung auf eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron (zu §. 125. 3.).

Die angewandte Lösung war kalt gesättigt, frei von einfach-kohlensaurem Natron und von reducirenden Substanzen. Die übrigen Verhältnisse waren wie in Nr. 92.

	Lösung von $NaO, 2\,CO_2$.	Wasser.	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0		1 Tropfen
2.	20 CC.	60	1 Tropfen	0,05
3.	20 CC.	120	0,05	0,10
4.	20 CC.	280	0,10	0,25

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass doppelt-kohlensaures Natron ohne Einfluss auf die Jodamylumreaction ist.

94. Bestimmung der arsenigen Säure mit Jodlösung (zu §. 127. 6.).

2,5 Grm. reine arsenige Säure wurden in einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron gelöst. Man setzte zu der verdünnten Flüssigkeit Salzsäure bis eben zum Vorwalten und brachte schliesslich das Ganze auf 250 CC. — Alle Versuche wurden bei 20° C. angestellt.

1. 10 CC. dieser Lösung + 20 CC. einer bei 20° C. gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron + 2 CC. Stärkekleister gebrauchten bis zur ersten röthlichen, nur kurz bleibenden Nüance 49,05, bis zur deutlichen Blaufärbung 49,25 CC. einer Jodlösung, welche in 100 CC. 0,53064 Jod enthielt.

2. Versuch wie 1, aber unter Zusatz von 250 CC. Wasser. — Erste hellbläuliche Nüance bei 49,1 CC., deutlich blaue bei 49,25 CC. Jodlösung.

3. Versuch wie 1, statt 20 CC. doppelt-kohlensaurer Natronlösung 10 CC. einer Lösung von einfach-kohlensaurem Natron (1 : 20). Letzteres Salz war aus ausgewaschenem doppelt-kohlensauren Natron bereitet und absolut rein. — Erste röthliche Nüance bei 49,25, deutliche Blaufärbung bei 49,32.

4. Wie 3, nur statt der 10 CC. einfach-kohlensaurer Natronlösung deren 20. Deutliches Blau bei 49,27.

5. Wie 4, + 250 CC. Wasser. — Deutliches Blau bei 49,3.

6. Wie 5, nur statt der 20 CC. 50 CC. einfach-kohlensaure Natronlösung. Deutliches Blau bei 49,46 CC. Jodlösung.

Die Resultate stimmen somit gut überein. 49,0 CC. Jodlösung reichten offenbar hin, die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, sie entsprechen 0,1014 Grm. arseniger Säure, während 0,100 Grm. in den verwendeten 10 CC. Lösung wirklich enthalten waren.

95. Bestimmung der Arsensäure mit Uranlösung auf gewichtsanalytischem Wege (zu §. 127. 3.).

Die Methode hat bei mehrfacher Wiederholung nicht die befriedigenden Resultate gegeben, welche ein erster Versuch erwarten liess, weshalb ich von ihrer Anwendung abrathen muss.

96. Verhalten einer salzsauren Lösung von arseniger Säure zu Oxydationsmitteln (zu §. 127. 6. 3.).

Dieser Gegenstand hat mittlerweile vollständigste Erledigung gefunden, vergl. Kessler, Pogg. Annal. 118. 17. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 383 ff., sowie Nachträge S. 962.

97. Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia (zu §. 134. b. α.).

1,9159 und 2,0860 Grm. reines krystallisirtes phosphorsaures Natron lieferten, nach §. 134 b. α. behandelt, 0,5941 und 0,6494 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Hieraus ergeben sich im phosphorsauren Natron 19,83 und 19,91 Proc. Phosphorsäure statt 19,83.

98. Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd (zu §. 134. c.).

Eine Lösung von reinem, gewöhnlichem phosphorsauren Natron lieferte, als 30 CC. derselben mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon nach §. 134. b. α. behandelt wurden, 0,3269 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, — 10 CC. enthielten somit 0,06982 Grm. Phosphorsäure.

10 CC. wurden nunmehr nach §. 134. c. mit essigsaurem Uranoxyd gefällt. Der nach dem Glühen mit etwas Salpetersäure behandelte und nochmals geglühte Niederschlag wog 0,3478 Grm., entsprechend 0,06954 Grm. Phosphorsäure.

99. Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung (zu §. 148. I. a.).

Die Versuchsreihe diente zur Entscheidung folgender Fragen:

a. Bleibt sich die Jodmenge gleich bei wechselnder Verdünnung?

b. Ist die Methode überhaupt richtig, d. h. findet wirklich die Umsetzung nach dem Schema statt: $HS + J = JH + S$?

Das angewandte Schwefelwasserstoffwasser befand sich in einem Kolben, durch dessen Kork zwei Röhren gingen, die eine war eine Heberröhre mit Quetschhahn zum Ablassen, die andere war kurz, an beiden Seiten offen und tauchte nicht in die Flüssigkeit.

Zur Frage a.

α. Man brachte etwa 30 CC. Jodlösung in eine Flasche, tarirte sie, liess Schwefelwasserstoffwasser einfliessen, bis die gelbe Farbe eben verschwunden, verstopfte, wog, setzte Stärkekleister zu, dann Jodlösung, bis blau.

70,2 Grm. HS Wasser erforderten 23,4 CC. Jodlösung, 100 also 33,33 CC.

68,4 Grm. erforderten 22,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,20 CC.

β. Man verfuhr auf gleiche Weise, verdünnte aber mit luftfreiem Wasser.

61,5 Grm. HS Wasser + 200 Grm. Wasser erforderten 20,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,65 CC.

52,4 Grm. + 400 Grm. Wasser erforderten 17,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,77.

Die verwandte Jodlösung enthielt im Cubikcentimeter 0,00498 Jod. Die Resultate sind als hinlänglich übereinstimmend zu betrachten, da bei zunehmendem Wasserzusatz die Menge der Jodlösung sich nothwendiger Weise etwas vermehren musste.

Zur Frage b.

Nach a. enthielten, wenn man das Verhältniss 100 : 33,2 gelten lässt, 100 Grm. HS Wasser 0,02215 Grm. HS.

Es wurden jetzt 173,6 Grm. desselben Wassers unmittelbar darauf in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure abgelassen, das Schwefelarsen nach 24 Stunden abfiltrirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Erhalten 0,0920 Grm., entsprechend 0,03814 HS oder in Proc. 0,02197.

Es ist somit auch die zweite Frage bejahend entschieden.

100. Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (zu §. 154. 6.).

Setzt man zu Chlormagnesiumlösung etwas Chlorcalcium, dann wenig oxalsaures Ammon, so erhält man gar keinen Niederschlag, vermehrt man die Menge des oxalsauren Ammons etwas, so entsteht anfangs kein, allmählich ein geringer Niederschlag.

Setzt man aber einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon zu, so schlägt sich aller Kalk, mit ihm aber auch oxalsaure Magnesia, nieder. — Hieraus ergibt sich, dass man bei Trennung beider Basen nothwendig einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon anzuwenden hat, dann aber auch — bei Anwesenheit von grösseren Mengen von Magnesia — darauf gefasst sein muss, Magnesia mit dem Kalk zu fällen, wie sich dies deutlich aus Nr. 101 ergibt.

101. Versuche, betreffend die Trennung des Kalkes von der Magnesia (zu §. 154. 6.).

Zu den folgenden Versuchen wurde verwandt eine Chlorcalciumlösung, von der 10 CC. entsprachen 0,5618 CaO, CO_2, — eine Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,250 MgO enthielt, — eine Chlorammoniumlösung (1 : 8), Salmiakgeist, enthaltend 10 Proc. NH_3, — eine Lösung von 1 Thl. oxalsaurem Ammon in 24 Thln. Wasser, — Essigsäure, enthaltend 30 Proc. $\overline{A}HO$.

Die Fällung geschah bei gewöhnlicher Temperatur, — der Niederschlag des oxalsauren Kalks wurde nach 20 Stunden abfiltrirt.

a. Einfluss der Verdünnung.
 α. 10 CC. $MgCl$., 10 CC $CaCl$., 10 CC. NH_4Cl, 4 Tropfen NH_4O, 50 CC. Wasser, 20 CC. $NH_4O, \overline{O}$. Erhalten 0,5705 CaO, CO_2.
 β. Wie α., statt 50 CC. 150 CC. Wasser. Erhalten 0,5670 CaO, CO_2.

b. Einfluss von Ammonüberschuss.
 Wie a. β. + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5614 Grm. CaO, CO_2.

c. Einfluss von Salmiaküberschuss.
 Wie a. β. + 40 CC. NH_4Cl. Erhalten 0,5652 Grm.

d. Einfluss von Salmiak- und Ammonüberschuss.
 Wie a. β. + 30 CC. NH_4Cl + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5613.

e. Einfluss freier Essigsäure.
 Wie a. β. — 4 Tropfen. NH_4O + 6 Tropfen $\overline{A}$. Erhalten 0,5594.

f. Einfluss von überschüssigem oxalsauren Ammon in schwach alkalischer Lösung.
 Wie a. β. + 20 CC. $NH_4\overline{O}$. Erhalten 0,5644 Grm. CaO, CO_2.

g. Einfluss von überschüssigem oxalsauren Ammon in stark alkalischer Lösung.
 Wie a. β. + 10 CC. NH_4O + 20 CC. $NH_4O, \overline{O}$. Erhalten 0,5644.

h. Einfluss von überschüssigem oxalsauren Ammon bei Gegenwart von viel NH_4Cl und NH_4O.

Wie a. β. + 10 NH_4O + 30 NH_4Cl + 20 $NH_4O, \overline{O}$. Erhalten 0,5709.

i. Einfluss überschüssigen oxalsauren Ammons in durch $\overline{A}$ schwach saurer Lösung.

Wie a. β. — 4 Tropfen NH_4O + 6 Tropfen $\overline{A}$ + 20 CC. $NH_4O, \overline{O}$. — Erhalten 0,5661.

Es ist somit, wenn eine Lösung einigermaassen viel Magnesia enthält, stets Gefahr vorhanden, dass mit dem oxalsauren Kalk oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia niederfällt.

Eine zweite Versuchsreihe, wobei eine Auflösung von oxalsaurer Magnesia in Salzsäure mit Ammon unter mannigfach abgeänderten Umständen versetzt wurde und deren Details ich hier übergehe, lehrte gleichfalls, dass nach längerem Stehen stets oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia sich ausscheidet, wenn die Menge der in Lösung befindlichen Magnesia einigermaassen bedeutend ist, und dass dies sowohl beim Stehen in der Kälte als beim Stehen in der Wärme der Fall ist.

Eine dritte Versuchsreihe umfasste endlich die durch doppelte Fällung ausgeführte Trennung des Kalks von der Magnesia, genau nach §. 154 (32). Die angewandten Lösungen waren die oben besprochenen mit Ausnahme der Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,2182 Grm. MgO enthielt.

10 CC. $CaCl$, 30 CC. $MgCl$, 20 CC. NH_4Cl, 300 CC. Wasser, 6 Tropfen Ammon, oxalsaures Ammon im genügenden Ueberschuss. Erhalten 0,5621 und 0,5652, im Mittel 0,5636 statt 0,5618 CaO, CO_2, ferner 0,6660 und 0,6489 MgO, im Mittel 0,6574 statt 0,6546.

102. Trennung des Jods vom Chlor, nach Pisani, zu §. 169. (249).

0,2338 Grm. Jodkalium, in Wasser gelöst, + $\frac{1}{2}$ CC. Jodstärkelösung verlangten 14 CC. $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung = 0,2322 Grm. Jodkalium.

0,3025 Grm. Jodkalium mit etwa der doppelten Menge Chlornatrium versetzt, verlangten 18,2 CC. Silberlösung = 0,3021 KJ.

0,2266 Grm. Jodkalium mit etwa dem hundertfachen Chlornatrium versetzt, verlangten 13,7 CC. Silberlösung = 0,2272 KJ.

103. Trennung des Jods vom Brom, nach Pisani, zu §. 169. (257).

0,3198 Grm. Jodkalium mit dem Zweifachen Bromkalium versetzt, verlangten 19,2 CC. Zehntelnormal-Silberlösung = 0,3187 KJ.

104. Empfindlichkeit verschiedener Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff (zu Seite 675).

Zu je 500 CC. einer sehr verdünnten wässerigen Schwefelwasserstofflösung, enthaltend 0,003 SH in 1000 Thln., wurde gesetzt:

a. $CuCl$, gab schwärzliche Färbung.

b. AsO_3 in HCl, gab erst nach 12 Stunden einen Niederschlag. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit noch nicht vollständig abgesetzt.

c. $CdCl$, gab schon nach 1 Stunde einen schönen flockigen Niederschlag.

d. AgO, NO_5. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich. Erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag völlig abgesetzt.

e. $HgCy$. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich. Erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag abgesetzt.

105. Versuch Schwefelwasserstoff mit Cadmiumlösung zu bestimmen (zu Seite 675).

230,3 Grm. desselben Schwefelwasserstoffwassers, welches in den Versuchen Nr. 99 gedient hatte und das in 100 Grm. 0,02215 HS enthielt, wurden mit Chlorcadmiumlösung im Ueberschuss versetzt, nach 24 Stunden filtrirt und der bei 100° C. getrocknete Niederschlag gewogen. Erhalten 0,2395. Wäre der Niederschlag reines Schwefelcadmium gewesen, so würden sich daraus 0,0247 Proc. HS berechnen, somit zu viel. Man verpuffte daher eine Probe des Niederschlags mit kohlensaurem Natron und Salpeter und prüfte den Rückstand auf Chlor. Es trat deutliche Reaction ein.

106. Bestimmung der Kohlensäure im Selterser Wasser (zu S. 691).

In dem Niederselterser Mineralwasser wurde die Gesammtkohlensäure genau nach der Seite 691 angegebenen Weise bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

1. *Wasser oben aus dem Schachte* (mittelst eines Stechhebers der Quelle entnommen und in mit Kalkhydrat und Chlorcalcium beschickte Flaschen gebracht):

221,331 Wasser lieferten 0,7640 Kohlensäure, entsprechend 3,45184 p. M.
221,246 „ „ 0,7654 „ „ 3,45949 „

2. *Wasser aus der Tiefe des Schachtes* (mittelst des Seite 672 abgebildeten Apparates der Quelle entnommen):

250,398 Wasser lieferten 0,8654 CO_2, entsprechend 3,45609 p. M.
230,044 „ „ 0,7952 „ „ 3,45673 „

107. Chlorometrische Versuche (zu §. 225 u. ff.).

10 Grm. Chlorkalk wurden mit Wasser zu 1 Liter abgerieben. Die so erhaltene Flüssigkeit diente zu folgenden Versuchen:

a. Zur Prüfung nach der Gay-Lussac'schen Methode (zu §. 226). Erhalten 23,42 bis 23,52 Proc.

b. Zur Prüfung nach der Penot'schen Methode (§. 227). Erhalten 23,5 und 23,5 Proc.

c. Zur Prüfung mittelst Eisens (§. 228, Modification 1.). Erhalten 23,6 Proc.

d. Zur Prüfung nach der Bunsen'schen Methode (Seite 754. D.). Erhalten 23,6 und 23,6 Proc.

108. Trocknen der Braunsteine (zu S. 756.).

Vier Pfännchen, je 8 Grm. Braunstein von 53 Proc. enthaltend, wurden zunächst im Wasserbade erhitzt. Nach 3 Stunden hatte I. 0,145, — nach 6 Stunden II. 0,15, — nach 9 Stunden III. 0,15, — nach 12 Stunden IV. 0,15 Grm. abgenommen. Als I. und II. lose bedeckt 12 Stunden im Zimmer stehen blieben, wog II. genau so viel als anfangs, bei I. fehlte nur 0,01 Grm.

Alle vier Pfännchen wurden jetzt 2 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten betrug die Gewichtsabnahme eines jeden, im Hinblick auf das ursprüngliche Gewicht, übereinstimmend 0,180. Lose bedeckt im Zimmer stehend, hatten I. und II. nach 60 Stunden wieder ihr ursprüngliches Gewicht durch Wiederanziehen der ausgetriebenen Feuchtigkeit erlangt. III. und IV. wurden 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Die Gewichtsabnahme eines jeden be-

trug 0,215 Grm. Die beiden Pfännchen blieben lose bedeckt im Zimmer stehen. Nach 72 Stunden wogen beide 0,05 weniger als am Anfang. Nimmt man an, dass ausgetriebene hygroskopische Feuchtigkeit beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen wird, so ergibt sich, dass bei 150° C. mit der Feuchtigkeit schon ein wenig chemisch gebundenes Wasser entweicht, und dass somit beim Trocknen die Temperatur von 120° C. nicht überschritten werden darf. — Ausführlicher sind meine Versuche in Dingler's polyt. Journ. 135. 277 ff. mitgetheilt.

109. Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Blei (zu S. 808).

a. 10 Grm. Schwefelblei und 0,3 Grm. Schwefelsilber wurden nach §. 246. 1. behandelt und im Regulus das Silber nach S. 807. 1. bestimmt. Erhalten 8,093 Regulus und daraus 0,3458 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,347 Grm.

b. 5 Grm. Schwefelblei und 0,05 Grm. Schwefelsilber lieferten 4,025 Grm. Regulus und 0,0562 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,0578 Grm.

c. 10 Grm. Schwefelblei und 0,01 Grm. Schwefelsilber lieferten 7,7384 Grm. Regulus und 0,0106 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,0115 Grm.

II. Nachträge.

Darstellung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse organischer Körper (zu §. 66. 1.).

Vergleiche S. 560, Anmerkung.

Verhalten des schwefelsauren Kalis beim Glühen (zu §. 68. a.).

Schwefelsaures Kali nimmt bei andauerndem sehr starkem Glühen etwas an Gewicht ab, auch wenn reducirende Gase ausgeschlossen sind. Der Rückstand reagirt dann alkalisch. (Al. Mitscherlich *).

Verhalten des schwefelsauren Natrons beim Glühen (zu §. 69. a.).

Schwefelsaures Natron verliert, bis zum Schmelzen erhitzt, kaum an Gewicht, wohl aber bei längerem Weissglühen, auch wenn reducirende Gase ausgeschlossen sind. Der Rückstand zeigt alsdann geringe alkalische Reaction. (Al. Mitscherlich, a. a. O.).

*) Journ. f. prakt. Chem. 83. 485.

Verhalten des schwefelsauren Kalks beim Glühen (zu §. 73. a.).

Schwefelsaurer Kalk verliert in Weissglühhitze Schwefelsäure und nimmt erheblich an Gewicht ab. Der Rückstand reagirt, in Folge seines Gehaltes an freiem Kalk, alkalisch. (Al. Mitscherlich, a. a. O.).

Bestimmung der Alkalien auf acidimetrischem Wege (zu §. 97. 98. und 215.).

Auf die Thatsache, dass Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium sauer reagiren und bei Zusatz von Kali oder Natron unter Abscheidung von Kieselsäure neutral reagirende Fluoralkalimetalle liefern, gründet Stolba*) ein maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung der genannten Kieselfluoralkalimetalle. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $KFl, SiFl_2 + 2\,KO = 3\,KFl + SiO_2$. 1 CC. Normalkalilauge oder Normalnatronlauge (S. 720) entspricht somit 0,05505 Grm. Kieselfluorkalium oder 0,0470 Grm. Kieselfluornatrium. Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man zu etwa 0,5 Grm. des abgewogenen Kieselfluormetalls 200 bis 300 CC. Wasser setzt, zum Kochen erhitzt und dann von der Normallauge zufliessen lässt, bis eben und auch nach längerem Kochen alkalische Reaction eingetreten ist. Hätte man zu viel Lauge zugefügt, so setzt man 1 CC. Normalsäure zu und titrirt dann mit Natronlauge vorsichtiger bis blau. — Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen sind im Ganzen befriedigend.

Bestimmung des Ammons (zu §. 99.).

Das Verfahren zur Bestimmung von Ammon mittelst des Azotometers, welches W. Knop**) angegeben hat, und das auf der Abscheidung des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs durch eine bromirte stark alkalische Lösung von unterchlorigsaurem Natron beruht, findet sich Seite 881 beschrieben. — Krocker und Dietrich***) bedienen sich desselben Princips in anderer Weise. Sie zersetzen die Ammoniakverbindungen mittelst einer gemessenen Menge bromirten unterchlorigsauren Natrons, titriren den unzersetzt gebliebenen Rest desselben und finden so die Menge des zersetzten. — Als Zersetzungsflüssigkeit benutzen sie die Knop'sche (S. 881 ***). Zum Titriren derselben dient eine Auflösung von arsenigsaurem Natron, 4,95 Grm. arsenige Säure, gleich $^1/_{20}$ Aeq. derselben in Grammen, im Liter enthaltend. Da die arsenige Säure 2 Aeq. Sauerstoff, beziehungsweise Chlor, Brom, Jod, braucht, um in Arsensäure überzugehen, so repräsentirt diese Quantität arsenige Säure $^1/_{10}$ Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Da ferner immer 3 Aeq. Chlor oder Brom nöthig sind, um 1 Aeq. Ammoniak zu zersetzen und 1 Aeq. Stickgas zu entbinden, so entsprechen 3 CC. arsenigsaurer Natronlösung $^3/_{10000}$ Aeq. Chlor oder $^1/_{10000}$ Aeq. (0,0017 Grm.) Ammoniak. 1 CC. entspricht somit 0,0005666 Grm. Ammoniak. — Das Titriren der Bleichflüssigkeit mit der Arsenlösung wird nach dem Penot'schen Verfahren (S. 750) bewerkstelligt. — Die Ausführung des Versuches ist somit einfach die folgende: Man bringt zu der Lösung des Ammonsalzes so lange abgemessene Mengen der bromirten Lauge, bis weiter zugesetzte Mengen kein Aufbrausen mehr bewirken, lässt

*) Journ. f. prakt. Chem. 89. 129.

**) Chem. Centralbl. 1860. S. 244.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 64

10 Minuten stehen, verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser und setzt aus einer Bürette so lange von der Lösung des arsenigsauren Natrons, zuletzt tropfenweise, zu, bis auf Jodkaliumstärkepapier keine Reaction mehr stattfindet. Zieht man die Anzahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Arsenlösung ab von der Anzahl, welche der zugesetzten bromirten Lauge entsprechen, so ergibt die Differenz die Menge, welche Ammoniak zersetzt hat und demselben nach obigem Verhältnisse entspricht. Die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen sind befriedigend. Bei Anwesenheit anderer, durch Chlor oxydirbarer Substanzen ist die Methode nicht anwendbar.

Maassanalytische Bestimmung des Eisens mit übermangansaurem Kali (zu §. 112. 2. a.).

Ich habe zwar Seite 232 schon darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Titriren des Eisens mit übermangansaurem Kali in salzsaurer Lösung vorsichtig sein und Erwärmung wie auch zu grosse Concentration vermeiden müsse, weil sich sonst Chlor entwickele und der Versuch weniger genau ausfalle; doch kannte man zu der Zeit, als die betreffende Stelle des Buches gedruckt wurde, den bedeutenden Einfluss, welchen anwesende Salzsäure auch in verdünnten Lösungen ausübt, noch nicht*). Ich glaube, dass man auf diesen Einfluss früher deshalb nicht aufmerksam wurde, weil man mit aus roher Schmelze bereiteter Chamäleonlösung zu arbeiten pflegte, also mit einer viel Chlorkalium enthaltenden Flüssigkeit, während man jetzt meist zum Titriren sich der Lösungen krystallisirten übermangansauren Kalis bedient. Bei Anwendung jener arbeitete man also auch dann bei Gegenwart von freier Salzsäure, wenn man sich nur schwefelsaurer Eisenoxydullösungen bediente, und die Unterschiede waren daher nicht so gross als bei Anwendung einer von Chlormetallen freien Chamäleonlösung, wenn man solche bald in salzsaurer, bald in schwefelsaurer Lösung anwendet.

Wie man bei Anwesenheit von Salzsäure zu verfahren habe, um richtige Resultate zu erhalten, habe ich S. 425 mitgetheilt.

Directe maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds (zu §. 113. 3. b.).

Zur directen Titrirung des Eisenoxyds sind im Texte des Buches zwei Methoden angegeben. Die eine, auf Seite 242 und 789 beschriebene, gründet sich auf das Verhalten des Zinnchlorürs zu Eisenchlorid; die andere, auf Seite 790 angegebene, beruht auf der Einwirkung des Jodkaliums auf Eisenoxydlösung. — Hier soll noch auf eine dritte Methode aufmerksam gemacht werden. Dieselbe ist von Kremer und Landolt**) angegeben worden und beruht auf der schon länger bekannten Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Eisenoxydlösung. Das Neue und Charakteristische der Kremer-Landolt'schen Methode besteht darin, dass man die Einwirkung in einer essigsauren Lösung oder in einer salzsauren nach Zusatz von essigsaurem Natron geschehen lässt und hierdurch in Stand gesetzt ist, den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons mit Jodlösung zurück zu titriren. Während nämlich eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bei Zusatz von Salzsäure sehr bald unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von

*) Vergl. J. Löwenthal und E. Lenssen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 329. und meine Bemerkungen zu der betreffenden Abhandlung daselbst S. 361.

**) Journ. f. prakt. Chem. 84. 339. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 214.

schwefliger Säure zersetzt wird, geschieht dies nicht — oder erst nach langer Zeit — bei Zusatz von Essigsäure. — Die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Eisenchlorid erfolgt genau nach dem Schema: $Fe_2Cl_3 + 2 (NaO,S_2O_2) = 2\ FeCl + NaO, S_4O_5 + NaCl$, — sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen vor sich. Die Dauer der anfangs auftretenden bräunlich violetten Färbung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, hauptsächlich aber nach dem Wärmegrade derselben; sie wird durch Erhöhung der Temperatur wesentlich verkürzt. Man überschreite nicht 25° C., da sonst die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch die freie Säure zu sehr begünstigt wird, und bleibe nicht unter 15° C., weil sonst die Reaction zu langsam verläuft. — Verdünnung, so lange sie in gewissen Grenzen bleibt, ist ohne Nachtheil; enthält aber eine Eisenchloridlösung in 1 CC. weniger als 0,00012 Grm., so fallen die Resultate sehr merklich zu niedrig aus. — Andererseits ist auch zu bedeutende Concentration des Eisenchlorids, d. h. von mehr als 0,01 Grm. Eisengehalt in 1 CC., zu vermeiden, weil sonst die nach dem Zusatze des essigsauren Natrons frei gewordene Essigsäure nicht die nöthige Verdünnung erhält, bei der sie auf das unterschwefligsaure Natron keine Einwirkung mehr ausübt. — Anwesenheit von etwas Schwefelsäure bringt keinen Nachtheil; ist aber die Menge der Schwefelsäure bedeutend, so werden die Resultate schwankend.

Man bringt die Eisenverbindung in eine von freiem Chlor gänzlich freie Oxydlösung (S. 228 und 229), die auch möglichst wenig freie Säure enthält, bringt durch Wasserzusatz auf ein bekanntes Volumen, nimmt eine bestimmte Menge der Lösung mit der Pipette heraus, versetzt mit essigsaurem Natron, bis eben roth, dann wieder mit verdünnter Salzsäure, bis die rothe Farbe eben verschwunden. Man verdünnt jetzt, wenn nöthig, noch mit Wasser, fügt eine gemessene Menge einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. im Liter enthaltend) hinzu, wartet bis die eingetretene dunkle Färbung verschwunden ist und wirft dann ein Körnchen Rhodankalium in die Flüssigkeit. Entstehen noch rothe Streifen, so fügt man noch unterschwefligsaures Natron zu, bis die Reduction des Eisenoxyds beendigt ist. Schliesslich bestimmt man den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons mit Jodlösung (§. 146. 3.). Jeder Cubikcentimeter der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welcher sich mit Eisenchlorid umgesetzt hat, entspricht 0,0056 Eisen. Die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen sind befriedigend.

Maassanalytische Bestimmung des Bleies (zu §. 116. 7.).

Man fügt nach H. Schwarz's *) neuer Methode zu der salpetersauren Lösung des Bleioxyds Ammon oder kohlensaures Natron, so lange der Niederschlag sich beim Umschütteln eben noch auflöst, setzt essigsaures Natron in nicht zu geringer Menge hinzu und lässt dann aus einer Bürette eine Lösung von saurem chromsauren Kali (14,759 Grm. im Liter enthaltend) einfliessen, bis der Niederschlag anfängt, sich rasch abzusetzen. Man bringt alsdann auf eine Porzellanfläche eine Anzahl Tropfen einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd und lässt von der Lösung des chromsauren Kalis je 2 bis 3 Tropfen auf einmal einfliessen, indem man nach jedem Zusatze sorgfältig umrührt. Hat sich der Niederschlag einigermaassen klar abgesetzt, was binnen wenigen Secunden der Fall ist, so nimmt man einen Tropfen der überstehenden Lösung heraus und mischt ihn mit einem Tropfen der Silberlösung,

*) Dingl. polyt. Journ. 169. 284.

Ein kleiner Ueberschuss an chromsaurem Kali liefert sofort eine deutliche rothe Färbung; das gefällte chromsaure Bleioxyd wirkt nicht auf die Silberlösung ein, sondern schwimmt als gelber Niederschlag auf dem Tropfen. Da ein kleiner Ueberschuss von chromsaurem Kali zugesetzt werden muss, um die Endreaction eintreten zu lassen, so zieht Schwarz 0,1 CC. von der verbrauchten Menge ab. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung des chromsauren Kalis entspricht 0,0207 Grm. Blei. — Sollte die Flüssigkeit schon einen gelben Schein annehmen, ehe die Reaction mit dem Silbersalze eintritt, so fehlt es an essigsaurem Natron. In diesem Falle kann man erst mehr essigsaures Natron, dann 1 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,0207 Blei enthält, zusetzen, die Operation nunmehr zu Ende führen und für die zugesetzte Bleilösung 1 CC. von der verbrauchten Lösung des chromsauren Kalis in Abzug bringen. Anwesendes Eisen muss in Oxyd verwandelt, Metalle, deren chromsaure Salze unlöslich sind, müssen entfernt werden, bevor die Methode angewandt werden kann.

Maassanalytische Bestimmung des Antimons und Arsens (zu §. 125. 3. und §. 127. 6.).

Kessler*) hat in einer neueren Arbeit die Bedingungen genau festgestellt, unter denen sich Antimonoxyd und arsenige Säure in saurer Lösung titriren lassen, sei es mit chromsaurem Kali unter Rücktitrirung des Chromsäureüberschusses mit Eisenvitriollösung, sei es (was das Antimon betrifft) mit Chamäleonlösung. Die Methoden sind hierdurch anwendbar geworden und liefern befriedigende Resultate.

I. *Titrirungen mit saurem chromsauren Kali.*

1. Erfordernisse.

a. Auflösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt. Man löse genau 5 Grm. reine arsenige Säure mit Hülfe von etwas Natronlauge auf, füge Salzsäure zu bis schwach sauer, dann noch 100 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und verdünne auf 1000 CC. Jeder Cubikcentimeter enthält alsdann 0,005 Grm. arsenige Säure und entspricht 0,007374 Grm. Antimonoxyd.

b. Auflösung von saurem chromsauren Kali. Man löse etwa 2,5 Grm. in Wasser zu 1 Liter.

c. Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Man löse etwa 1,1 Grm. Clavierdraht in 20 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 4 Vol. Wasser), filtrire und verdünne zu 1 Liter.

d. Lösung von Ferridcyankalium. Dieselbe sei ziemlich verdünnt; sie ist vor jeder Versuchsreihe aus von Ferrocyankalium freiem Salze frisch zu bereiten.

2. Feststellung der Lösungen.

a. Relation zwischen der Lösung des chromsauren Kalis und der Eisenlösung. Man bringe 10 CC. der in einer Bürette enthaltenen Chromlösung in ein Becherglas, füge 5 CC. Salzsäure und 50 CC. Wasser zu und setze von der in einer Bürette enthaltenen Eisenlösung so viel zu, bis die Flüssigkeit grün geworden. Man setzt jetzt je einen weiteren Cubikcentimeter Eisenlösung zu und prüft nach jedem Zusatz, ob ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen der Ferridcyankaliumlösung auf einer Porzellanfläche zusammengebracht, eine deutliche Reaction auf Eisenoxydul zeigt. Sobald die-

*) Pogg. Annal. 118. 17. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 383.

ser Punkt erreicht ist, setzt man noch 0,5 CC. Chromlösung zu und dann zweitropfenweise Eisenlösung, bis bei Prüfung eines Tropfens der Flüssigkeit mit Ferridcyankaliumlösung die blaue Reaction eben eintritt. Man liest jetzt den Stand beider Büretten ab, erfährt so die Relation der beiden Flüssigkeiten und berechnet grösserer Bequemlichkeit halber, wie viel Chromlösung 10 CC. Eisenlösung entspricht. Dieser Versuch ist — da die Eisenlösung langsam Sauerstoff aufnimmt — vor jeder neuen Versuchsreihe zu wiederholen.

b. Relation zwischen der Chromlösung und der Lösung der arsenigen Säure. Man bringe 10 CC. der Lösung der arsenigen Säure, 20 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 80 bis 100 CC. *) Wasser in ein Becherglas, füge Chromlösung zu bis die gelbliche Färbung der Flüssigkeit ein Vorwalten der Chromsäure zu erkennen gibt, warte einige Minuten, füge Eisenlösung zu bis zum Vorwalten, dann wieder etwa 0,5 CC. Chromlösung, endlich wieder Eisenlösung bis eben zur Endreaction (vergl. a.). Man zieht jetzt die der verbrauchten Eisenlösung entsprechende Menge Chromlösung von der im Ganzen verbrauchten ab, erfährt so deren Beziehung zur arsenigen Säure und berechnet daraus, wie viel arsenige Säure, beziehungsweise Antimonoxyd, 100 CC. Chromlösung entsprechen, d. h. durch diese in Arsensäure, beziehungsweise Antimonsäure übergeführt werden.

3. Ausführung der Untersuchung.

Man bringt die arsenige Säure oder Antimonoxyd enthaltende Substanz, vorausgesetzt, dass keine organischen Materien, keine schweren Metalloxyde oder andere die Reactionen störende Substanzen zugegen sind, geradezu in salzsaure Lösung und sorgt, dass die Menge der Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht nicht unter $\frac{1}{6}$ des Flüssigkeitsvolums beträgt. Mehr als $\frac{1}{2}$ des Flüssigkeitsvolums an Salzsäure anzuwenden, ist jedoch nicht rathsam, weil alsdann die Endreaction mit Ferridcyankalium langsamer eintritt und an Schärfe verliert. Weinsteinsäure darf bei Auflösung von Antimonoxydverbindungen nicht angewandt werden, weil sie die normale Einwirkung der Chromsäure auf das Eisenoxydul stört. Man verfährt jetzt wie in 2. angegeben, und berechnet aus der Menge der Chromlösung, welche zur Oxydation der arsenigen Säure oder des Antimonoxyds gedient hat, nach dem aus 2. bekannten Verhältnisse die Quantität der letzteren.

Ist aus einem oder dem anderen Grunde die directe Titrirung der salzsauren Lösung nicht thunlich, so fällt man dieselbe mit Schwefelwasserstoff (wenn Arsensäure zugegen bei 70° C.), wäscht den Niederschlag aus, bringt ihn sammt dem Filter in ein Kölbchen und übergiesst denselben, falls er aus Schwefelarsen besteht, mit einer fast gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, digerirt auf dem Wasserbade bis der Niederschlag weiss geworden, verdünnt mit einer gemessenen Menge Wasser (so dass das Verhältniss der Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht zum Wasser nicht unter 1 : 6 sinkt), fügt von der Lösung des chromsauren Kalis, dann Eisenlösung zu und verfährt überhaupt wie in 2. angegeben.

Enthielt der Niederschlag Schwefelantimon, so übergiesst man ihn mit einer hinreichenden Menge Salzsäure, löst durch Digestion auf dem Wasserbade, fügt zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs eine hinreichende Menge einer fast gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht zu und verfährt alsdann wie angegeben.

*) Das Wasser ist abzumessen, denn die Einwirkung der Chromsäure auf arsenige Säure (wie auch auf Antimonoxyd) ist nur dann normal, wenn die Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht mindestens $\frac{1}{6}$ des Flüssigkeitsvolums beträgt.

61*

II. *Titrirung mit übermangansaurem Kali.*

Die Titrirung mit übermangansaurem Kali ist nur für eine salzsaure Lösung von Antimonoxyd anwendbar, wobei jedoch zu beachten, dass auch hier die Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht mindestens $\frac{1}{6}$ des Flüssigkeitsvolums betragen muss. Die Chamäleonlösung, welche im Liter etwa 1,5 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali enthalten mag, wird zugesetzt bis zur bleibenden Röthung. Die Endreaction tritt scharf ein, auch verläuft die Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure, obiges Verhältniss von Salzsäure zu Wasser vorausgesetzt, bei verschiedenem Verdünnungszustand der Antimonlösung gleichmässig. Eine allzugrosse Salzsäuremenge (mehr als $\frac{1}{3}$ des Volums) ist nicht rathsam, da in diesem Falle die Endreaction nur ganz vorübergehend auftritt. — Weinsteinsäure, wenigstens in dem Verhältnisse zu Antimonoxyd, welches man im Brechweinstein findet, stört die Reaction nicht.

Man kann daher die Chamäleonlösung stellen, indem man sie auf eine Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt.

Liegt Schwefelantimon zur Analyse vor, so verfährt man wie in I. 3. angegeben, bringt die mit Quecksilberchlorid versetzte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, lässt absitzen und verwendet einen abgemessenen Theil der vollkommen klaren Lösung zum Titriren.

Bestimmung der salpetrigen Säure (zu §. 131.).

Die salpetrige Säure lässt sich auf vollkommen befriedigende Art mit einer Auflösung von reinem übermangansauren Kali bestimmen, sofern man Sorge trägt, dass die Verdünnung stark genug ist, um ein Zerfallen der durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure durch Wasser unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd zu verhindern. Der Zweck wird erreicht, wenn auf 1 Gewichtstheil wasserfreie salpetrige Säure mindestens 5000 Theile Wasser kommen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $5\,NO_3 + 2\,Mn_2O_7 = 5\,NO_5 + 4\,MnO$. Stellt man daher den Wirkungswerth des übermangansauren Kalis mit zu Oxydul gelöstem Eisen fest, so entsprechen 4 Aeq. Eisen 1 Aeq. NO_3, denn jene wie dieses nehmen 2 Aeq. Sauerstoff auf. — Salpetrigsaure Salze löst man in sehr schwach angesäuertem Wasser auf, setzt von der Lösung des übermangansauren Kalis zu, bis die Oxydation der salpetrigen Säure fast zu Ende geführt ist, macht dann erst die Lösung stark sauer und setzt schliesslich Chamäleonlösung zu bis zu lichtrother Färbung.

Zur Bestimmung der Untersalpetersäure in rother rauchender Salpetersäure lässt man einige Cubikcentimeter derselben in etwa 500 CC. kaltes, reines, destillirtes Wasser unter Bewegen einfliessen und bestimmt dann die entstandene salpetrige Säure. 1 Aeq. gefundener salpetriger Säure entspricht 2 Aeq. Untersalpetersäure, denn diese zerfällt — mit einer so grossen Menge Wasser zusammengebracht — nach folgender Gleichung: $2\,NO_4 + 2\,HO = HO, NO_5 + HO, NO_3$, (Sig. Feldhaus *).

In Betreff der Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Bleihyperoxyds vergleiche a. a. O. Seite 431, sowie die Angaben von Lang **).

Bestimmung der Schwefelsäure (zu §. 132. 1.).

Wie bekannt, hat der schwefelsaure Baryt grosse Neigung, Salze, namentlich Nitrate und Chlormetalle, niederzureissen, welche sich durch Auswaschen

*) Zeitschr. f. analyt. Chem 1. 426.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 485.

gar nicht und selbst durch Behandlung des geglühten Niederschlages mit Salzsäure und Wasser oft nicht vollständig entfernen lassen *). — Fr. Stolba **) empfiehlt zur Reinigung unreinen schwefelsauren Baryts Behandlung mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, und belegt die Genauigkeit dieses Verfahrens durch zahlreiche Analysen, die unter absichtlich erschwerten Umständen, d. h. bei Gegenwart von viel Alkali- und Barytsalzen, angestellt wurden. Die Lösung des essigsauren Kupferoxyds bereitet man aus käuflichem, krystallisirtem Salze; enthält dasselbe keine Schwefelsäure, so setzt man 2 Tropfen verdünnte Säure zu. Man löst es unter Zusatz von etwas Essigsäure in heissem Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Chlorbaryumlösung, so dass die Flüssigkeit schwache Barytreaction zeigt, kocht kurze Zeit und filtrirt. Die Lösung setzt erkaltend Krystalle ab; die überstehende kalt gesättigte Lösung wird verwendet. Der kleine Zusatz von Chlorbaryum zu der etwas Schwefelsäure enthaltenden Grünspanlösung hat den Zweck, eine Flüssigkeit herzustellen, welche — da sie, so weit dies möglich, schon schwefelsauren Baryt aufgenommen hat — weiteren aufzunehmen nicht vermag.

Nachdem die Fällung der Schwefelsäure in der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit auf gewöhnliche Art ausgeführt und der Niederschlag durch mit Filtration verbundene Decantation ausgewaschen ist, bis das Filtrat keine Reaction auf Baryt und Chlor oder mindestens keine mehr auf Baryt gibt, übergiesst man den noch im Becherglase befindlichen mit 40 bis 50 CC. der Grünspanlösung, fügt etwas Wasser und so viel Essigsäure zu, dass sich bei einer 10 bis 15 Minuten dauernden Digestion nahe der Siedhitze kein basisches Salz niederschlagen kann. Sollte dies etwa doch geschehen, so muss man dasselbe durch Zusatz von Essigsäure (nicht Salzsäure) in Lösung bringen. Während der Digestion ist der Niederschlag durch fleissiges Umrühren oder Umschwenken mit der Kupferlösung in innige Berührung zu bringen. Nach dem Abfiltriren und Aussüssen mit heissem Wasser zeigt es sich, dass das Papier auch bei Anwesenheit freier Essigsäure blau gefärbt bleibt. Betupft man aber das Filter mit einigen Tropfen Salzsäure und wäscht nun weiter aus, so lässt sich dies leicht beseitigen. Nachdem im Filtrat Kupfer mittelst Blutlaugensalzes nicht mehr nachzuweisen, trocknet, glüht und wägt man.

Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure (zu §. 134. f.) und der Schwefelsäure (zu §. 132. 2.).

Man bringt nach H. Schwarz ***) phosphorsaure Alkalien in wässeriger Lösung, phosphorsaure alkalische Erden nach Auflösung in wenig Salpetersäure mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd (33,100 Grm. = $^2/_{10}$ Aeq. im Liter enthaltend) zusammen, filtrirt den flockigen Niederschlag von basisch phosphorsaurem Bleioxyd ($3\,PbO, PO_5$) durch ein nicht zu lockeres Filtrirpapier ab, wäscht aus und bestimmt im Filtrate den Rest des Bleies nach S. 961. Für jeden Cubikcentimeter der Bleilösung bringt man 0,004733 Grm. Phosphorsäure ($^2/_3$ von 0,0071) in Rechnung. — Da das Filtriren und Auswaschen etwas langsam von Statten geht, so kann man den Niederschlag auch durch Erwärmen compacter machen, das Gemisch auf ein bestimmtes Volumen bringen und von der überstehenden Flüssigkeit so oder nach Filtration durch ein trockenes Filter einen Theil

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 80.

**) Dingl. polyt. Journ. 168. 43. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 390.

***) Dingl. polyt. Journ. 169. 289. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 392.

abpipettiren und die erhaltene Bleimenge auf das ganze Volumen berechnen. Die Beleganalysen des Verfassers (wie auch die von Fr. Mohr*) haben befriedigende Resultate geliefert. — Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde in der salpetersauren Lösung fällt man deren Phosphate erst durch essigsaures Natron aus, bestimmt ihre Menge und beziehungsweise auch die Zusammensetzung des Niederschlages nach einer der in §. 135. angegebenen Methoden und ermittelt im Filtrate den Rest der Phosphorsäure nach obiger Angabe. — Bei Anwesenheit von wenig Chlormetallen genügt es die Flüssigkeit stark zu verdünnen, — bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder von viel Chlormetall schlägt der Verfasser eine vorbereitende Behandlung vor, die ich aber nicht empfehlen kann. (Vergl. meine Bemerkungen auf Seite 393 des 2. Jahrganges der Zeitschr. f. analyt. Chemie.)

Die auf demselben Principe beruhende Bestimmung der Schwefelsäure ist von ziemlich beschränkter Anwendbarkeit, weil sie bei Anwesenheit von Chlormetallen sehr erschwert und bei Anwesenheit aller der Salze unbrauchbar wird, welche (wie salpetersaures, essigsaures Ammon etc.) die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds erhöhen. Bei Bestimmung der Schwefelsäure in reinen schwefelsauren Salzen erhielt Schwarz befriedigende Resultate. Jeder Cubikcentimeter der $^2/_{10}$ normalen Lösung des salpetersauren Bleioxyds entspricht 0,008 Grm. Schwefelsäure.

Bestimmung der Salpetersäure (zu §. 149).

Eine auf ganz neuer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Salpetersäure von Fr. Schulze findet sich auf Seite 876 beschrieben.

Krocker und Dietrich**) bedienen sich ihrer Seite 959 beschriebenen Methode zur Bestimmung des Ammoniaks auch zur Bestimmung der Salpetersäure. Sie reduciren dieselbe mit Zink in saurer Lösung, bringen zu dem Ende die Lösung des salpetersauren Salzes mit Zink zusammen, übergiessen mit etwas reiner verdünnter Schwefelsäure, verschliessen das Gefäss mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen, in dessen Oeffnung eine Glasröhre mit zwei Kugeln eingepasst ist, schlagen in den Kugeln etwas Schwefelsäure vor, um mit dem Wasserstoff entweichendes Ammoniak sicher zurückzuhalten, machen nach einer Stunde den Inhalt des Kölbchens sammt dem der Kugelröhren durch kohlensaures Natron alkalisch, zersetzen mit bromirter Lösung von unterchlorigsaurem Natron und messen — wie dies S. 959 u. 960 beschrieben — mit einer Auflösung von arsenigsaurem Natron zurück. Die mit geringen Substanzmengen ausgeführten Beleganalysen sind befriedigend. Ob und unter welchen Umständen grössere Mengen von Salpetersäure in saurer Lösung vollständig in Ammoniak übergeführt werden, scheint mir weiterer Untersuchung bedürftig.

Trennung des Uranoxyds von den Alkalien (zu S. 488).

Fr. Stolba***) empfiehlt zur Trennung der Alkalien vom Uranoxyd die Fällung jener in Gestalt von Kieselfluormetallen unter Zusatz von Alkohol. Die Scheidung beruht darauf, dass das dem Oxyd entsprechende Kieselfluoruran in Weingeist löslich ist, während Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 250.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 69.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 71.

darin unlöslich sind. Man übergiesst das Uranoxydalkali mit wässeriger Kieselflusssäure von 3 bis 5 Proc. Gehalt an H Fl, $SiFl_2$, erwärmt gelinde, um die Auflösung zu unterstützen, und setzt, wenn das gelbe Pulver nach einiger Zeit noch nicht vollständig verschwunden, weitere Kieselflusssäure zu. Sobald die Zerlegung vollständig stattgefunden hat, lässt man abkühlen, setzt 3 bis 4 Vol. Weingeist von 75 bis 80 Proc. Alkoholgehalt hinzu, mischt, lässt an einem dunklen oder wenigstens dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Orte so lange ruhig stehen, bis sich das Kieselfluormetall abgesetzt hat, filtrirt durch ein dichtes, mit Weingeist benetztes Filter und wäscht so lange mit Weingeist aus, bis das Filtrat nicht im Geringsten mehr sauer reagirt. Würde man das Sonnenlicht bei der genannten Operation nicht abhalten, so schiede sich mit dem Kieselfluoralkalimetall grünes Kieselfluoruranür aus. — Das auf dem Filter befindliche Kieselfluoralkalimetall bestimmt man auf maassanalytischem Wege (S. 959).

Um sicher zu sein, dass man alles Kieselfluormetall titrirt habe, ist es räthlich, sowohl das Gefäss, worin die Fällung ausgeführt wurde, als auch eine zum Ausspülen des Niederschlages etwa benutzte Federfahne nach dem Auswaschen mit Spiritus mit heissem Wasser auszuwaschen und dieses beim Titriren mit zu verwenden. Sind beide Alkalimetalle zugegen, so führt man die Kieselfluormetalle in schwefelsaure Salze über, wägt diese und trennt sie alsdann (§. 152).

Elementaranalyse Jod, Brom oder Chlor enthaltender organischer Körper (zu §. 190).

K. Kraut *) empfiehlt bei der Elementaranalyse jod-, brom- oder chlorhaltiger organischer Substanzen, wenn solche mit Hülfe von Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführt werden soll, in die Verbrennungsröhre vorn vor die Schicht metallischen Kupfers ein etwa 5 Zoll langes zusammengerolltes Silberblech einzuschieben. Das Ueberleiten von Sauerstoff, welches beim Fehlen des Silberbleches vorsichtig geschehen muss, damit nicht aus dem zuerst gebildeten Kupferchlorür Chlor ausgetrieben wird, kann bei Anwendung eines Silberbleches ohne alles Bedenken fortgesetzt werden, bis Sauerstoff aus dem Kalirohr entweicht. Bei jodhaltigen Substanzen ist die Anwendung metallischen Kupfers neben dem Silberblech überflüssig. — Das Silberblech kann wiederholt angewandt werden; erst nach längerem Gebrauche bedarf es eines Ausglühens im Wasserstoffstrom.

Bei der Analyse bromhaltiger organischer Körper führen die S. 615 und 616 angegebenen Mittel nicht immer zum Ziele. v. Gorup-Besanez **) überzeugte sich hiervon bei Analyse des Dibromtyrosins. Der Kohlenstoff fiel bei der Analyse desselben, mochte der Körper mit chromsaurem Bleioxyd, mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali, mit Kupferoxyd und Sauerstoff bei vorgeschlagenem chromsauren Bleioxyd, mit vorgeschlagenen Kupferdrehspänen, gemischt oder im Platinschiffchen verbrannt werden, stets um mehrere Procente zu niedrig aus, weil sich Brommetall bildete, welches schmelzend Kohlenstoff einschloss und seine Oxydation verhinderte. Gute Resultate dagegen lieferte ihm folgendes Verfahren. In die zu einer langen Bayonnetspitze ausgezogene Verbrennungsröhre bringt man zuerst eine etwa 3 Zoll lange Schicht Kupferoxyd, dann

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 242.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 439.

einen Asbestpfropfen, hierauf ein Gemisch der feingepulverten Substanz mit etwa der gleichen Gewichtsmenge scharf getrockneten Bleioxyds in einem Porzellanschiffchen, abermals einen Asbestpfropfen, gekörntes Kupferoxyd, dann chromsaures Bleioxyd oder Kupferdrehspäne. Man erhitzt zuerst die vorderen und dann die hinteren Schichten zum Glühen und erwärmt die Stelle, wo das Porzellanschiffchen liegt, sehr vorsichtig und allmählich; alles Verbrennliche destillirt bei diesem Verfahren ab, gelangt dampfförmig in die Kupferoxydschicht und wird hier verbrannt. In dem Schiffchen bleibt nichts als ein Gemenge von Bromblei und Bleioxyd. Man beendigt die Verbrennung mit Sauerstoff, wobei man Sorge trägt, die Stelle, wo das Schiffchen liegt, nicht stark zu erhitzen, und das Einleiten von Sauerstoff nicht länger fortzusetzen, als eben nöthig. — Man beachte weiter, dass nicht Bromkupfer in das Chlorcalciumrohr sublimirt.

III.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Tabelle 1.

Aequivalente der im Buche vorkommenden Elemente*).

Aluminium	Al	13,75	(Dumas).
Antimon	Sb	122,00	(Dumas).
Arsen	As	75,00	(Pelouze, Berzelius).
Baryum	Ba	68,50	(Dumas).
Blei	Pb	103,50	(Berzelius, Dumas).
Boron	B	11,00	(Berzelius).
Brom	Br	80,00	(Marignac).
Cadmium	Cd	56,00	(C. v. Hauer).
Caesium	Cs	133,00	(Johnson und Allen, Bunsen).
Calcium	Ca	20,00	(Dumas, Erdmann u. Marchand).
Chlor	Cl	35,46	(Marignac, Stas).
Chrom	Cr	26,24	(Berlin, Péligot).
Eisen	Fe	28,00	(Erdmann und Marchand).
Fluor	Fl	19,00	(Louyet).
Gold	Au	196,00	(Vgl. Strecker a. a. O).
Jod	J	127,00	(Marignac, Dumas).
Kalium	K	39,11	(Marignac, Stas).
Kobalt	Co	29,50**)	(Rothoff, Dumas).

*) Ich gebe in dieser Uebersicht die Aequivalentzahlen, wie sie die besten älteren und neueren Untersuchungen unmittelbar ergeben haben. — Die Aequivalente einiger Elemente weichen von den früher angenommenen ab, obgleich darüber keine neuen Untersuchungen gemacht wurden. Es rührt dies daher, dass sie aus anderen Aequivalenten abgeleitet sind, welche inzwischen eine Berichtigung erfahren haben. Die Natur der Sache erheischte es, dass die ursprünglichen Versuche mit Zugrundelegung der berichtigten Aequivalente umgerechnet werden mussten. Ich habe dies gethan, auch in der dritten Auflage die Belege abdrucken lassen. Da sie somit nöthigenfalls dort nachgesehen werden können, so halte ich nochmaligen Abdruck in dieser Auflage für entbehrlich. — Eine sehr belehrende Zusammenstellung der Quellen, aus denen unsere heutige Kenntniss der Aequivalente stammt, findet sich im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, 2. Auflage, Bd. II, 463, Artikel Atomgewichte von A. Strecker. — In Betreff der in den letzten Jahren neu bestimmten Aequivalente vergl. Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1 u. 2.

**) W. J. Russel's neue Bestimmung ergab 29,37 (Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 470).

Kohlenstoff	C	6,00	(Dumas, Erdmann u. Marchand).
Kupfer	Cu	31,70	(Erdmann u. Marchand).
Lithium	Li	7,00	(C. Diehl, Troost).
Magnesium	Mg	12,00	(Marchand u. Scheerer).
Mangan	Mn	27,50	(v. Hauer, Dumas).
Molybdän	Mo	46,00 *)	(Berlin).
Natrium	Na	23,00	(Pelouze, Stas).
Nickel	Ni	29,50 **)	(Rothoff, Marignac, Dumas).
Palladium	Pd	53,00	(Berzelius, vergleiche Strecker a. a. O).
Phosphor	P	31,00	(Schrötter).
Platin	Pt	98,94	(Andrews).
Quecksilber	Hg	100,00	(Erdmann u. Marchand).
Rubidium	Rb	85,40	(Bunsen, Piccard).
Sauerstoff	O	8,00	
Schwefel	S	16,00	(Erdmann u. Marchand).
Selen	Se	39,5 ***)	(Berzelius, Sacc, Erdmann u. Marchand im Mittel).
Silber	Ag	107,97	(Marignac).
Silicium	Si	14,00 ****)	(Dumas).
Stickstoff	N	14,00	(Marignac).
Strontium	Sr	43,75	(Dumas).
Thallium	Tl	203,00 †)	(Crookes).
Titan	Ti	25,00	(Pierre).
Uran	Ur	59,40 ††)	(Ebelmen).
Wasserstoff	H	1,00	(Dumas).
Wismuth	Bi	208,00 †††)	(Schneider).
Zink	Zn	32,53	(Axel Erdmann).
Zinn	Sn	59,00 ††††)	(Dumas).

*) Nach Dumas 48,00. — **) W. J. Russel fand 29,37 (Zeitschrift f. analyt. Chem., 2. 472. — ***) Dumas fand 39,75. — ****) Kieselsäure = $Si O_2$. — †) Nach Lamy 204,00. — ††) Vergl. S. 173 Anmerkung. — †††) Nach Dumas 210,00. — ††††) Nach Mulder 58,00.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Basen und Sauerstoffsäuren.

a. Basen.

Gruppe:				
I.	Caesion	Cs	133,00	94,33
		O	8,00	5,67
		CsO	141,00	100,00
	Rubidion	Rb	85,40	91,43
		O	8,00	8,57
		RbO	93,40	100,00
	Kali	K	39,11	83,02
		O	8,00	16,98
		KO	47,11	100,00
	Natron	Na	23,00	74,19
		O	8,00	25,81
		NaO	31,00	100,00
	Lithion	Li	7,00	46,67
		O	8,00	53,33
		LiO	15,00	100,00
	Ammoniumoxyd	NH_4	18,00	69,23
		O	8,00	30,77
		NH_4O	26,00	100,00
II.	Baryt	Ba	68,50	89,54
		O	8,00	10,46
		BaO	76,50	100,00
	Strontian	Sr	43,75	84,54
		O	8,00	15,46
		SrO	51,75	100,00
	Kalk	Ca	20,00	71,43
		O	8,00	28,57
		CaO	28,00	100,00

Gruppe:				
II.	Magnesia	Mg	12,00	60,03
		O	8,00	39,97
		MgO	20,00	100,00
III.	Thonerde	Al_2	27,50	53,40
		O_3	24,00	46,60
		Al_2O_3	51,50	100,00
	Chromoxyd	Cr_2	52,48	68,62
		O_3	24,00	31,38
		Cr_2O_3	76,48	100,00
IV.	Zinkoxyd	Zn	32,53	80,26
		O	8,00	19,74
		ZnO	40,53	100,00
	Manganoxydul	Mn	27,50	77,46
		O	8,00	22,54
		MnO	35,50	100,00
	Manganoxyd	Mn_2	55,00	69,62
		O_3	24,00	30,38
		Mn_2O_3	79,00	100,00
	Nickeloxydul	Ni	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		NiO	37,50	100,00
	Kobaltoxydul	Co	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		CoO	37,50	100,00
	Kobaltoxyd	Co_2	59,00	71,08
		O_3	24,00	28,92
		Co_2O_3	83,00	100,00
	Eisenoxydul	Fe	28,00	77,78
		O	8,00	22,22
		FeO	36,00	100,00

Gruppe:				
IV.	Eisenoxyd	Fe_2	56,00	70,00
		O_3	24,00	30,00
		Fe_2O_3	80,00	100,00
V.	Silberoxyd	Ag	107,97	93,10
		O	8,00	6,90
		AgO	115,97	100,00
	Bleioxyd	Pb	103,50	92,83
		O	8,00	7,17
		PbO	111,50	100,00
	Quecksilberoxydul	Hg_2	200,00	96,15
		O	8,00	3,85
		Hg_2O	208,00	100,00
	Quecksilberoxyd	Hg	100,00	92,59
		O	8,00	7,41
		HgO	108,00	100,00
	Kupferoxydul	Cu_2	63,40	88,80
		O	8,00	11,20
		Cu_2O	71,40	100,00
	Kupferoxyd	Cu	31,70	79,85
		O	8,00	20,15
		CuO	39,70	100,00
	Wismuthoxyd	Bi	208,00	89,66
		O_3	24,00	10,34
		BiO_3	232,00	100,00
	Cadmiumoxyd	Cd	56,00	87,50
		O	8,00	12,50
		CdO	64,00	100,00
VI.	Goldoxyd	Au	196,00	89,09
		O_3	24,00	10,91
		AuO_3	220,00	100,00

Gruppe:				
VI.	Platinoxyd	Pt	98,94	86,08
		O_2	16,00	13,92
		PtO_2	114,94	100,00
	Antimonoxyd	Sb	122,00	83,56
		O_3	24,00	16,44
		SbO_3	146,00	100,00
	Zinnoxydul	Sn	59,00	88,06
		O	8,00	11,94
		SnO	67,00	100,00
	Zinnoxyd	Sn	59,00	78,67
		O_2	16,00	21,33
		SnO_2	75,00	100,00
	Arsenige Säure	As	75,00	75,76
		O_3	24,00	24,24
		AsO_3	99,00	100,00
	Arsensäure	As	75,00	65,22
		O_5	40,00	34,78
		AsO_5	115,00	100,00

b. Säuren

Chromsäure	Cr	26,24	52,23
	O_3	24,00	47,77
	CrO_3	50,24	100,00
Schwefelsäure	S	16,00	40,00
	O_3	24,00	60,00
	SO_3	40,00	100,00
Phosphorsäure	P	31,00	43,66
	O_5	40,00	56,34
	PO_5	71,00	100,00

Borsäure	B	11,00	31,43
	O_3	24,00	68,57
	BO_3	35,00	100,00
Oxalsaure	C_4	24,00	33,33
	O_6	48,00	66,67
	C_4O_6	72	100,00
Kohlensäure	C	6,00	27,27
	O_2	16,00	72,73
	CO_2	22,00	100,00
Kieselsäure	Si	14,00	46,67
	O_2	16,00	53,33
	SiO_2	30,00	100,00
Salpetersäure	N	14,00	25,93
	O_5	40,00	74,07
	NO_5	54,00	100,00
Chlorsäure	Cl	35,46	46,99
	O_5	40,00	53,01
	ClO_5	75,46	100,00

Tabelle 3.

Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division.

(Diese Tabelle umfasst nur einige der am häufigsten vorkommenden Verbindungen. — Die mit ! versehenen Angaben liefern absolut genaue Resultate. — Für bestimmte Untersuchungen kann man sich die Tabelle nach Bedürfniss erweitern nach den §. 199 besprochenen Methoden.)

Zur Analyse unorganischer Körper.

Blei

Bleioxyd × 0,9283 = Blei.

Chlor.

Chlorsilber × 0,24724 = Chlor.

Eisen.

1 Eisenoxyd × 0,7 = 2 Eisen.
1 Eisenoxyd × 0,9 = 2 Eisenoxydul.

Kali.

Chlorkalium × 0,52445 = Kalium.
Schwefelsaures Kali × 0,5408 = Kali.

Kaliumplatinchlorid × 0,30507 oder $\frac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{3,278}$ = Chlorkalium

Kaliumplatinchlorid × 0,19272 oder $\frac{\text{Kaliumplatinchlorid}}{5,188}$ = Kali.

Kohlensäure.

Kohlensaurer Kalk × 0,44 = Kohlensäure.

Kupfer.

Kupferoxyd × 0,79849 = Kupfer.

Magnesia.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,36036 = 2 Magnesia.

Mangan.

Manganoxyduloxyd × 0,72052 = 3 Mangan.
Manganoxyduloxyd × 0,93013 = 3 Manganoxydul.

Natron.

Chlornatrium × 0,5302 = Natron.
Schwefelsaures Natron × 0,43658 = Natron.

Phosphorsäure.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,6396 = Phosphorsäure.
Phosphorsaures Uranoxyd ($2\,Ur_2O_3$, PO_5) × 0,1991 = Phosphorsäure.

Schwefel.

Schwefelsaurer Baryt × 0,13734 = Schwefel.

Schwefelsäure.

Schwefelsaurer Baryt × 0,34335 = Schwefelsäure.

Zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

Kohlenstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kohlensäure} \times 0{,}2727 \\ \text{oder} \\ \dfrac{\text{Kohlensäure}}{3{,}666} \\ \text{oder} \\ \dfrac{!\,\text{Kohlensäure} \times 3}{11}\end{array}\right\} = \text{Kohlenstoff.}$$

Wasserstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Wasser} \times 0{,}11111 \\ \text{oder} \\ \dfrac{!\,\text{Wasser}}{9}\end{array}\right\} = \text{Wasserstoff}$$

Stickstoff.

Platinsalmiak × 0,06269 = Stickstoff.
Platin × 0,1415 = Stickstoff.

Tabelle

Dieselbe gibt die Menge des gesuchten

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Aluminium	Thonerde Al_2O_3	Aluminium Al_2	0,53398	1,06796
(Ammonium)	Chlorammonium NH_4Cl	Ammoniak NH_3	0,31804	0,63608
	Ammoniumplatinchlorid $NH_4Cl, PtCl_2$	Ammoniumoxyd NH_4O	0,11644	0,23288
	Ammoniumplatinchlorid $NH_4Cl, PtCl_2$	Ammoniak NH_3	0,07614	0,15228
Antimon	Antimonoxyd SbO_3	Antimon Sb	0,83562	1,67123
	Antimonsulfür SbS_3	Antimon Sb	0,71765	1,43529
	Antimonsulfür SbS_3	Antimonoxyd SbO_3	0,85882	1,71765
	Antimonige Säure SbO_4	Antimonoxyd SbO_3	0,94805	1,89610
Arsenik	Arsenige Säure AsO_3	Arsen As	0,75758	1,51516
	Arsensäure AsO_5	Arsen As	0,65217	1,30435
	Arsensäure AsO_5	Arsenige Säure AsO_3	0,86087	1,72174
	Arsensulfür AsS_3	Arsenige Säure AsO_3	0,80488	1,60975
	Arsensulfür AsS_3	Arsensäure AsO_5	0,93496	1,86992
	Arsens. Ammonmagnesia $2MgO, NH_4O, AsO_5 + aq.$	Arsensäure AsO_5	0,60526	1,21053
	Arsens. Ammonmagnesia $2MgO, NH_4O, AsO_5 + aq.$	Arsenige Säure AsO_3	0,52105	1,04210
Baryum	Baryt BaO	Baryum Ba	0,89542	1,79085

4.

Bestandtheiles für jede Zahl der gefundenen Verbindung an.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,60194	2,13592	2,66990	3,20389	3,73787	4,27185	4,80583
0,95413	1,27217	1,59021	1,90825	2,22629	2,54433	2,86237
0,34932	0,46576	0,58220	0,69864	0,81508	0,93152	1,04796
0,22842	0,30456	0,38070	0,45684	0,53299	0,60913	0,68527
2,50685	3,34247	4,17808	5,01370	5,84932	6,68194	7,52055
2,15294	2,87059	3,58834	4,30588	5,02353	5,74118	6,45882
2,57647	3,43530	4,29412	5,15294	6,01177	6,87059	7,72942
2,84416	3,79221	4,74026	5,68831	6,63636	7,58442	8,53247
2,27274	3,03032	3,78790	4,54548	5,30306	6,06064	6,81822
1,95652	2,60870	3,26087	3,91304	4,56522	5,21739	5,86957
2,58261	3,44348	4,30435	5,16521	6,02608	6,88695	7,74782
2,41463	3,21951	4,02439	4,82927	5,63415	6,43902	7,24390
2,80488	3,73984	4,67480	5,60975	6,54471	7,47967	8,41463
1,81579	2,42105	3,02631	3,63158	4,23684	4,84210	5,44737
1,56316	2,08421	2,60526	3,12631	3,64736	4,16842	4,68947
2,68627	3,58170	4,47712	5,37255	6,26797	7,16340	8,05882

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Baryum	Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3	Baryt BaO	0,65665	1,31330
	Kohlensaurer Baryt BaO, CO_2	Baryt BaO	0,77665	1,55330
	Kieselfluorbaryum $BaFl, SiFl_2$	Baryt BaO	0,54839	1,09677
Blei	Bleioxyd PbO	Blei Pb	0,92825	1,85650
	Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3	Bleioxyd PbO	0,73597	1,47195
	Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3	Blei Pb	0,68317	1,36634
	Chlorblei $PbCl$	Bleioxyd PbO	0,80239	1,60478
	Chlorblei $PbCl$	Blei Pb	0,74482	1,48964
	Schwefelblei PbS	Bleioxyd PbO	0,93305	1,86611
Boron	Borsäure BO_3	Bor B	0,31429	0,62857
Brom	Bromsilber $AgBr$	Brom Br	0,42560	0,85120
Cadmium	Cadmiumoxyd CdO	Cadmium Cd	0,87500	1,75000
Calcium	Kalk CaO	Calcium Ca	0,71429	1,42857
	Schwefelsaurer Kalk CaO, SO_3	Kalk CaO	0,41176	0,82353
	Kohlensaurer Kalk CaO, CO_2	Kalk CaO	0,56000	1,12000
Chlor	Chlorsilber $AgCl$	Chlor Cl	0,24724	0,49448
	Chlorsilber $AgCl$	Salzsäure HCl	0,25421	0,50842
Chrom	Chromoxyd Cr_2O_3	Chrom Cr_2	0,68619	1,37238
	Chromoxyd Cr_2O_3	Chromsäure $2\,CrO_3$	1,31381	2,62762

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,96996	2,62661	3,28326	3,93991	4,59656	5,25322	5,90987
2,32995	3,10660	3,88325	4,65990	5,43655	6,21320	6,98985
1,64516	2,19355	2,74194	3,29032	3,83871	4,38710	4,93548
2,78475	3,71300	4,64126	5,56951	6,49776	7,42601	8,35426
2,20792	2,94390	3,67987	4,41584	5,15182	5,88779	6,62377
2,04950	2,73267	3,41584	4,09901	4,78218	5,46534	6,14851
2,40717	3,20956	4,01195	4,81433	5,61672	6,41911	7,22150
2,23446	2,97928	3,72409	4,46891	5,21373	5,95855	6,70337
2,79916	3,73222	4,66527	5,59832	6,53138	7,46443	8,39749
0,94286	1,25714	1,57143	1,88572	2,20000	2,51429	2,82857
1,27680	1,70240	2,12800	2,55360	2,97920	3,40480	3,83040
2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500
2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
0,74172	0,98896	1,23620	1,48344	1,73068	1,97792	2,22516
0,76263	1,01684	1,27105	1,52526	1,77947	2,03368	2,28789
2,05858	2,74477	3,43096	4,11715	4,80334	5,48954	6,17573
3,94142	5,25523	6,56904	7,88285	9,19666	10,51046	11,82427

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Chrom	Chromsaures Bleioxyd PbO, CrO_3	Chromsäure CrO_3	0,31062	0,62124
Eisen	Eisenoxyd Fe_2O_3	Eisen Fe_2	0,70000	1,40000
	Eisenoxyd Fe_2O_3	Eisenoxydul $2FeO$	0,90000	1,80000
	Eisensulfür FeS	Eisen Fe	0,63636	1,27273
Fluor	Fluorcalcium $CaFl$	Fluor Fl	0,48718	0,97436
	Kieselfluor $SiFl_2$	Fluor $2Fl$	0,73077	1,46154
Jod	Jodsilber AgJ	Jod J	0,54049	1,08099
	Palladiumjodür PdJ	Jod J	0,70556	1,41111
Kalium	Kali KO	Kalium K	0,83018	1,66036
	Schwefelsaures Kali KO, SO_3	Kali KO	0,54080	1,08161
	Salpetersaures Kali KO, NO_5	Kali KO	0,46590	0,93179
	Chlorkalium KCl	Kalium K	0,52445	1,04890
	Chlorkalium KCl	Kali KO	0,63173	1,26346
	Kaliumplatinchlorid $KCl, PtCl_2$	Kali KO	0,19272	0,38545
	Kaliumplatinchlorid $KCl, PtCl_2$	Chlorkalium KCl	0,30507	0,61015
Kobalt	Kobalt Co	Kobaltoxydul CoO	1,27119	2,54237
	Schwefels. Kobaltoxydul CoO, SO_3	Kobaltoxydul CoO	0,48387	0,96774
	Salpetrigs. Kobaltoxydkali $Co_2O_3, 3KO, 5NO_3 + 2HO$	Kobaltoxydul $2CoO$	0,17348	0,34696
	Salpetrigs. Kobaltoxydkali $Co_2O_3, 3KO, 5NO_3 + 2HO$	Kobalt $2Co$	0,13648	0,27295

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,93187	1,24249	1,55311	1,86373	2,17435	2,48498	2,79560
2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000
2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
1,90909	2,54546	3,18182	3,81818	4,45455	5,09091	5,72728
1,46154	1,94872	2,43590	2,92307	3,41027	3,89743	4,38461
2,19231	2,92308	3,65385	4,38461	5,11538	5,84615	6,57692
1,62148	2,16198	2,70247	3,24297	3,78346	4,32396	4,86445
2,11667	2,82222	3,52778	4,23334	4,93889	5,64445	6,35000
2,49054	3,32072	4,15090	4,98108	5,81126	6,64144	7,47162
1,62241	2,16321	2,70402	3,24482	3,78563	4,32643	4,86723
1,39769	1,86359	2,32949	2,79539	3,26129	3,72719	4,19309
1,57335	2,09780	2,62225	3,14669	3,67114	4,19559	4,72004
1,89519	2,52692	3,15865	3,79037	4,42210	5,05383	5,68556
0,57817	0,77090	0,96362	1,15634	1,34907	1,54179	1,73452
0,91522	1,22030	1,52537	1,83044	2,13552	2,44059	2,74567
3,81356	5,08474	6,35593	7,62712	8,89830	10,16949	11,44067
1,45161	1,93548	2,41935	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484
0,52044	0,69392	0,86739	1,04087	1,21435	1,38783	1,56131
0,40943	0,54591	0,68238	0,81886	0,95534	1,09182	1,22829

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Kobalt	Schwefels. Kobaltoxydul	Kobaltoxydul	0,18015	0,36029
	+ schwefelsaures Kali	$2\,CoO$		
	$2(CoO, SO_3) + 3(KO, SO_3)$			
	Schwefels. Kobaltoxydul	Kobalt	0,14171	0,28343
	+ schwefelsaures Kali	$2\,Co$		
	$2(CoO, SO_3) + 3(KO, SO_3)$			
Kohlenstoff	Kohlensäure	Kohlenstoff	0,27273	0,54545
	CO_2	C		
	Kohlensaurer Kalk	Kohlensäure	0,44000	0,88000
	CaO, CO_2	CO_2		
Kupfer	Kupferoxyd	Kupfer	0,79849	1,59698
	CuO	Cu		
	Kupfersulfür	Kupfer	0,79849	1,59698
	Cu_2S	$2\,Cu$		
Lithium	Kohlensaures Lithion	Lithion	0,40541	0,81081
	LiO, CO_2	LiO		
	Schwefelsaures Lithion	Lithion	0,27273	0,54545
	LiO, SO_3	LiO		
	Basisch phosphors. Lithion	Lithion	0,38793	0,77586
	$3\,LiO, PO_5$	$3\,LiO$		
Magnesium	Magnesia	Magnesium	0,60030	1,20061
	MgO	Mg		
	Schwefelsaure Magnesia	Magnesia	0,33350	0,66700
	MgO, SO_3	MgO		
	Pyrophosphors. Magnesia	Magnesia	0,36036	0,72072
	$PO_5, 2\,MgO$	$2\,MgO$		
Mangan	Manganoxydul	Mangan	0,77465	1,54930
	MnO	Mn		
	Manganoxyduloxyd	Mangan	0,72052	1,44105
	$MnO + Mn_2O_3$	Mn_3		
	Manganoxyd	Mangan	0,69620	1,39241
	Mn_2O_3	Mn_2		
	Schwefels. Manganoxydul	Manganoxydul	0,47020	0,94040
	MnO, SO_3	MnO		
	Mangansulfür	Manganoxydul	0,81609	1,63218
	MnS	MnO		
	Mangansulfür	Mangan	0,63218	1,26437
	MnS	Mn		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,54044	0,72058	0,90073	1,08088	1,26102	1,44117	1,62131
0,42514	0,56686	0,70857	0,85029	0,99200	1,13372	1,27543
0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18181	2,45454
1,32000	1,76000	2,20000	2,64000	3,08000	3,52000	3,96000
2,39547	3,19396	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
2,39547	3,19396	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
1,21622	1,62162	2,02703	2,43243	2,83784	3,24324	3,64865
0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18181	2,45454
1,16379	1,55172	1,93966	2,32759	2,71552	3,10345	3,49138
1,80091	2,40121	3,00151	3,60182	4,20212	4,80242	5,40273
1,00051	1,33401	1,66751	2,00101	2,33451	2,66802	3,00152
1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
2,32394	3,09859	3,87324	4,64789	5,42254	6,19718	6,97183
2,16157	2,88210	3,60262	4,32314	5,04367	5,76419	6,48472
2,08861	2,78481	3,48102	4,17722	4,87342	5,56962	6,26583
1,41060	1,88080	2,35099	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
2,44828	3,26437	4,08046	4,89655	5,71264	6,52874	7,34483
1,89655	2,52874	3,16092	3,79310	4,42529	5,05747	5,68966

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Natrium	Natron NaO	Natrium Na	0,74190	1,48379
	Schwefelsaures Natron NaO, SO_3	Natron NaO	0,43658	0,87316
	Salpetersaures Natron NaO, NO_5	Natron NaO	0,36465	0,72930
	Chlornatrium $NaCl$	Natron NaO	0,53022	1,06043
	Chlornatrium $NaCl$	Natrium Na	0,39337	0,78673
	Kohlensaures Natron NaO, CO_2	Natron NaO	0,58487	1,16974
Nickel	Nickeloxydul NiO	Nickel Ni	0,78667	1,57333
Phosphor	Phosphorsäure PO_5	Phosphor P	0,43662	0,87324
	Pyrophosphors. Magnesia $PO_5, 2MgO$	Phosphorsäure PO_5	0,63964	1,27928
	Phosphors. Eisenoxyd Fe_2O_3, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,47020	0,94040
	Phosphors. Silberoxyd $PO_5, 3AgO$	Phosphorsäure PO_5	0,16949	0,33898
	Phosphors. Uranoxyd $2Ur_2O_3, PO_5$	Phosphorsäure PO_5	0,19910	0,39821
	Pyrophosphorsaures Silberoxyd $PO_5, 2AgO$	Phosphorsäure PO_5	0,23437	0,46874
Quecksilber	Quecksilber Hg_2	Quecksilber-oxydul Hg_2O	1,04000	2,08000
	Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	1,08000	2,16000
	Quecksilberchlorür Hg_2Cl	Quecksilber Hg_2	0,84940	1,69880
	Quecksilbersulfid HgS	Quecksilber Hg	0,86207	1,72414
Sauerstoff	Aluminiumox.(Thonerde) Al_2O_3	Sauerstoff O_3	0,46602	0,93204

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,22569	2,96758	3,70948	4,45137	5,19327	5,93516	6,67706
1,30975	1,74633	2,18291	2,61949	3,05607	3,49265	3,92924
1,09395	1,45860	1,82325	2,18789	2,55254	2,91719	3,28184
1,59065	2,12086	2,65108	3,18130	3,71151	4,24173	4,77194
1,18009	1,57346	1,96683	2,36019	2,75356	3,14692	3,54029
1,75460	2,33947	2,92434	3,50921	4,09407	4,67894	5,26381
2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
1,30986	1,74648	2,18309	2,61971	3,05633	3,49295	3,92957
1,91892	1,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676
1,41060	1,88080	2,35099	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
0,50847	0,67796	0,84745	1,01694	1,18643	1,35592	1,52541
0,59731	0,79641	0,99551	1,19462	1,39372	1,59282	1,79192
0,70311	0,93748	1,17185	1,40622	1,64059	1,87496	2,10933
3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000
2,54820	3,39760	4,24701	5,09641	5,94581	6,79521	7,64461
2,58621	3,44828	4,31034	5,17241	6,03448	6,89655	7,75862
1,39806	1,86408	2,33010	2,79611	3,26213	3,72815	4,19417

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Sauerstoff	Antimonoxyd SbO_3	Sauerstoff O_3	0,16438	0,32877
	Arsenige Säure AsO_3	Sauerstoff O_3	0,24242	0,48484
	Arsensäure AsO_5	Sauerstoff O_5	0,34783	0,69565
	Baryt BaO	Sauerstoff O	0,10458	0,20915
	Bleioxyd PbO	Sauerstoff O	0,07175	0,14350
	Cadmiumoxyd CdO	Sauerstoff O	0,12500	0,25000
	Calciumoxyd (Kalk) CaO	Sauerstoff O	0,28571	0,57143
	Chromoxyd Cr_2O_3	Sauerstoff O_3	0,31381	0,62762
	Eisenoxyd Fe_2O_3	Sauerstoff O_3	0,30000	0,60000
	Eisenoxydul FeO	Sauerstoff O	0,22222	0,44444
	Kali KO	Sauerstoff O	0,16982	0,33964
	Kieselsäure SiO_2	Sauerstoff O_2	0,53333	1,06667
	Kobaltoxydul CoO	Sauerstoff O	0,21333	0,42667
	Kupferoxyd CuO	Sauerstoff O	0,20151	0,40302
	Magnesia MgO	Sauerstoff O	0,39970	0,79939
	Manganoxydul MnO	Sauerstoff O	0,22535	0,45070
	Manganoxyduloxyd $MnO + Mn_2O_3$	Sauerstoff O_4	0,27947	0,55895
	Manganoxyd Mn_2O_3	Sauerstoff O_3	0,30380	0,60759
	Natron NaO	Sauerstoff O	0,25810	0,51621

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,49315	0,65754	0,82192	0,98630	1,15069	1,31507	1,47946
0,72726	0,96968	1,21210	1,45452	1,69694	1,93936	2,18178
1,04348	1,39130	1,73913	2,08696	2,43478	2,78261	3,13043
0,31373	0,41830	0,52288	0,62745	0,73203	0,83660	0,94118
0,21525	0,28700	0,35874	0,43049	0,50224	0,57399	0,64574
0,37500	0,50000	0,62500	0,75000	0,87500	1,00000	1,12500
0,85714	1,14286	1,42857	1,71429	2,00000	2,28571	1,57143
0,94143	1,25524	1,56905	1,88286	2,19667	2,51048	2,82429
0,90000	1,20000	1,50000	1,80000	2,10000	2,40000	2,70000
0,66667	0,88889	1,11111	1,33333	1,55555	1,77778	2,00000
0,50946	0,67928	0,84910	1,01892	1,18874	1,35856	1,52838
1,60000	2,13333	2,66667	3,20000	3,73333	4,26667	4,80000
0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,60453	0,80604	1,00756	1,20907	1,41058	1,61209	1,81360
1,19909	1,59879	1,99849	2,39818	2,79788	3,19758	3,59727
0,67606	0,90141	1,12676	1,35211	1,57746	1,80282	2,02817
0,83843	1,11790	1,39738	1,67686	1,95633	2,23581	2,51528
0,91139	1,21519	1,51899	1,82278	2,12658	2,43038	2,73417
0,77431	1,03242	1,29052	1,54863	1,80673	2,06484	2,32294

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Sauerstoff	Nickeloxydul NiO	Sauerstoff O	0,21333	0,42667
	Quecksilberoxyd HgO	Sauerstoff O	0,07407	0,14815
	Quecksilberoxydul Hg_2O	Sauerstoff O	0,03846	0,07692
	Silberoxyd AgO	Sauerstoff O	0,06898	0,13796
	Strontian SrO	Sauerstoff O	0,15459	0,30918
	Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,77778
	Wismuthoxyd BiO_3	Sauerstoff O_3	0,10345	0,20690
	Zinkoxyd ZnO	Sauerstoff O	0,19740	0,39480
	Zinnoxyd SnO_2	Sauerstoff O_2	0,21333	0,42667
Schwefel	Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3	Schwefel S	0,13734	0,27468
	Arsensulfür AsS_3	Schwefel S_3	0,39024	0,78049
	Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3	Schwefelsäure SO_3	0,34335	0,68670
Silber	Chlorsilber AgCl	Silber Ag	0,75276	1,50552
	Chlorsilber AgCl	Silberoxyd AgO	0,80854	1,61708
Silicium	Kieselsäure SiO_2	Silicium Si	0,46667	0,93333
Stickstoff	Ammoniumplatinchlorid $NH_4Cl, PtCl_2$	Stickstoff N	0,06071	0,12542
	Platin Pt	Stickstoff N	0,14155	0,28310
	Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3	Salpetersäure NO_5	0,46352	0,92704
	Cyansilber Ag, C_2N	Cyan C_2N	0,19410	0,38820

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
0,22222	0,29630	0,37037	0,44444	0,51852	0,59259	0,66667
0,11539	0,15385	0,19231	0,23077	0,26923	0,30770	0,34616
0,20694	0,27592	0,34490	0,41388	0,48286	0,55184	0,62082
0,46377	0,61836	0,77295	0,92753	1,08212	1,23671	1,39130
2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
0,31035	0,41380	0,51725	0,62070	0,72415	0,82760	0,93105
0,59220	0,78960	0,98700	1,18440	1,38180	1,57920	1,77660
0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
0,41202	0,54936	0,68670	0,82403	0,96137	1,09871	1,23605
1,17073	1,56097	1,95122	2,34146	2,73170	3,12194	3,51219
1,03004	1,37339	1,71674	2,06009	2,40344	2,74678	3,09013
2,25828	3,01104	3,76380	4,51656	5,26932	6,02208	6,77484
2,42562	3,23416	4,04270	4,85124	5,65978	6,46832	7,27686
1,40001	1,86667	2,33333	2,80000	3,26667	3,73333	4,20000
0,18812	0,25083	0,31354	0,37625	0,43896	0,50166	0,56437
0,42464	0,56619	0,70774	0,84929	0,99084	1,13238	1,27393
1,39056	1,85408	2,31760	2,78111	3,24463	3,70815	4,17167
0,58230	0,77640	0,97050	1,16460	1,35870	1,55280	1,74690

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Stickstoff	Cyansilber Ag, C_2N	Cyanwasserstoff H, C_2N	0,20156	0,40312
Strontium	Strontian SrO	Strontium Sr	0,84541	1,69082
	Schwefelsaurer Strontian SrO, SO_3	Strontian SrO	0,56403	1,12807
	Kohlensaurer Strontian SrO, CO_2	Strontian SrO	0,70169	1,40339
Wasserstoff	Wasser HO	Wasserstoff H	0,11111	0,22222
Wismuth	Wismuthoxyd BiO_3	Wismuth Bi	0,89655	1,79310
Zink	Zinkoxyd ZnO	Zink Zn	0,80260	1,60520
	Zinksulfid ZnS	Zinkoxyd ZnO	0,83515	1,67031
	Zinksulfid ZnS	Zink Zn	0,67031	1,34061
Zinn	Zinnoxyd SnO_2	Zinn Sn	0,78667	1,57333
	Zinnoxyd SnO_2	Zinnoxydul SnO	0,89333	1,78667

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,60468	0,80624	1,00780	1,20936	1,41092	1,61248	1,81404
2,53623	3,38164	4,22705	5,07247	5,91788	6,76329	7,60870
1,69210	2,25613	2,82017	3,38420	3,94823	4,51226	5,07630
2,10508	2,80678	3,50848	4,21017	4,91186	5,61356	6,31526
0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
2,68965	3,58620	4,48275	5,37930	6,27586	7,17240	8,06895
2,40780	3,21040	4,01300	4,81560	5,61820	6,42080	7,22340
2,50546	3,34062	4,17577	5,01092	5,84608	6,68123	7,51639
2,01092	2,68123	3,35154	4,02184	4,69215	5,36246	6,03276
2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
2,68000	3,57333	4,46667	5,36000	6,25333	7,14666	8,04000

Tabelle 5.

Specifisches und absolutes Gewicht einiger Gase.

	Specifisches Gewicht, das der Luft = 1,0000.	1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Gas bei 0^0 und 0,76 Meter Luftdruck wiegt Gramm.
Atmosphärische Luft	1,0000	1,29366
Sauerstoff	1,10832	1,43379
Wasserstoff	0,06927	0,08961
Wasserdampf	0,62343	0,80651
Kohlenstoffdampf	0,83124	1,07534
Kohlensäure	1,52394	1,97146
Kohlenoxyd	0,96978	1,25456
Grubengas	0,55416	0,71689
Elaylgas	0,96978	1,25456
Phosphordampf	4,29474	5,55593
Schwefeldampf	6,64992	8,60273
Schwefelwasserstoff	1,17759	1,52340
Joddampf	8,78898	11,36995
Bromdampf	5,53952	7,16625
Chlor	2,45631	3,17763
Stickstoff	0,96978	1,25456
Ammoniak	0,58879	0,76169
Cyan	1,80102	2,32991

Tabelle 6.

Vergleichung der Grade des Quecksilberthermometers mit denen des Luftthermometers.

Nach *Magnus*.

Grade des Quecksilberthermometers.	Grade des Luftthermometers.
100	100,00
150	148,74
200	197,49
250	245,39
300	294,51
330	320,92

Alphabetisches Register *).

A.

Abdampfen 71.
Abreiben 47.
Abwägen der Substanz 62.
Acidimetrie 714—729.
Ackererde, Analyse 863.
Aequivalentbestimmung organischer Verbindungen 622.
Aequivalentzahlen 969.
Aether, als Reag. 99.
Alaun, Analyse, als Uebungsaufgabe 915.
Alkalien, Bestimmung des Gehaltes an freien oder kohlensauren 729—743.
Alkalimetrie 729—743.
Alkalische Erden, maassanalytische Bestimmung derselben 741.
Alkalische Erden, Trennung derselben von einander 448.
Alkohol, als Reag. 99.
Ammon, als Reag. 102.
— Bestimmung 189. 959.
— — in Mineralwassern und anderen Gewässern 696.
— arsenik-molybdänsaures, Eigenschaften 169.
— phosphor-molybdänsaures, Eigenschaften 173.
— bernsteinsaures, als Reag. 105.
— kohlensaures, als Reag. 105. 109.
— molybdänsaures, als Reag. 106.
— oxalsaures, als Reag. 105.
Ammon, phosphorsaures, als Reag. 105.
— salpetersaures, als Reag. 109.
— Trennung von Kali 437.
— — von Natron 437.
Ammoniumplatinchlorid, Eigenschaften u. Zusammensetzung 127.
Ammonmagnesia, arsensaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 168.
— phosphorsaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 134.
Analyse, Berechnung derselben 630.
— indirecte, Berechnung derselben 638.
Antimon, Eigenschaften 165.
— Trennung von den Basen der Gruppen I — V. 507. 508.
— Trennung von Gold 519.
— — von Platin 519.
— — von Zinn 519.
Antimonoxyd, Bestimmung 294. 962.
— antimonsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 165.
Antimonsulfür, Eigenschaften und Zusammensetzung 164.
Arsen, Trennung von Antimon 519.
— — von den Basen der Gruppen I — V. 508.
— Trennung von Gold 519.
— — von Platin 519.
— — von Zinn 519.
Arsenige Säure, als Reag. 114.
Arsenige Säure, Analyse als Uebungsaufgabe 914.

*) In dem Register ist bei Trennung eines Körpers von dem anderen der in der Reihenfolge der Körper, welche im Buche eingehalten ist, später kommende stets zuerst genannt. Man hat also z. B., wenn man suchen will, wie Eisen von Alkalien zu trennen sei, Eisen aufzusuchen etc. Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

Arsenige Säure, Bestimmung 304. 962.
— und Arsensäure, Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 527.
— und Arsensäure, Trennung von einander 519.
Arsensäure, Bestimmung 304.
Arsensulfür, Eigenschaften und Zusammensetzung 167.
Aschen, Darstellung und Analyse 845.
Atmosphärische Luft, Analyse 900.
Atomgewichtsbestimmung organischer Verbindungen 622.
Azotometer 877.
Auflösung 69.
Aufschliessung 70.
Ausgiessen 77.
Auswahl der Substanz 45.
Auswaschen 85.
Auswaschflaschen 85.

B.

Baryt, Bestimmung 194.
— Trennung von den Alkalien 443.
— essigsaurer, als Reag. 106.
— kohlensaurer, als Reag. 107.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 129.
— schwefelsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 128.
Barythydrat, als Reag. 102. 108.
Belege, analytische 929.
Berechnung der Analysen 630.
— der Mineralwasseranalyse 706.
Beuteln 48.
Blausäure, Bestimmung 403.
Blei, Trennung von den Basen der Gruppe I—IV. 490.
— Trennung von Quecksilber 497.
— — von Silber 497.
Bleiglanz, Analyse 803.
Bleioxyd, als Reag. 104.
— Bestimmung 258. 961.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 152.
— arsensaures, Eigenschaften 167.
— chromsaures, als Reag. 116.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 170.
— essigsaures, als Reag. 108.
— — Analyse, als Uebungsaufgabe 914.
— kleesaures, Eigenschaften 152.
— kohlensaures, Eigenschaften 152.
— phosphorsaures, Eigenschaften 170.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 153.
Blutlaugensalz, gelbes und rothes, Bestimmung 407.
Bodenarten, Analyse 863.
Borax, als Reag. 108.
Borfluorkalium, Eigenschaften und Zusammensetzung 174.
Borsäure, Bestimmung 348.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 527—533.
— Trennung von den Basen 350.
Brauneisenstein, Analyse 786.
Braunstein, Prüfung desselben 755.
Brom, Bestimmung des freien 390.
— — in organischen Körpern 615.
— Trennung von Chlor 537. 546.
— — von den Metallen 389.
Bromsilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 177.
Bromwasserstoffsäure, Bestimmung 387.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 534.
Brunnenwasser, Analyse 661.
Bürette 38.

C.

Cadmium, Trennung von den Basen der Gruppen I—IV. 490.
— Trennung von Blei 497.
— — von Kupfer 497.
— — von Quecksilber 497.
— — von Silber 497.
— — von Wismuth 497.
— — von Zink, als Uebungsaufgabe 921.
Cadmiumoxyd, Bestimmung 287.
— reines und kohlensaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 161. 162.
Chlor, als Reag. 101. 110.
— Bestimmung des freien 385.
— — in organischen Substanzen 615.
— Trennung von den Metallen 384.
Chlorammonium, als Reag. 106. 109.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 127.
Chlorbaryum, als Reag. 106.
Chlorblei, Eigenschaften und Zusammensetzung 154.
Chlorcalcium, als Reag. 107. 119.
Chlorkalium, Eigenschaften und Zusammensetzung 124.
Chlorkalk, Bestimmung seines Gehaltes 748.
Chlornatrium, als Reag. 114.
— Analyse, als Uebungsaufgabe 915.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 126.
Chlorometrie 748.
Chlorsäure, Bestimmung und Trennung von den Basen 432.
— Trennung von anderen Säuren 547. 548.

Chlorsilber, Analyse, als Uebungsaufgabe 917.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 149.
Chlorstrontium, als Reag. 107.
Chlorwasserstoffsäure, als Reag. 100.
— Bestimmung 378.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 534.
Chromeisenstein, Analyse 473. 475. 794.
Chromoxyd, Bestimmung 208.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 138.
— Trennung von den Alkalien 453.
— — von den alkalischen Erden 454.
— Trennung von Thonerde 458.
Chromoxydhydrat, Eigenschaften und Zusammensetzung 137.
Chromsäure, Bestimmung 315.
— Trennung von den Basen 318.
— — von den anderen Säuren der Gruppe I. 527—533.
Cupelliren 808.
Cyan, Trennung von Jod, Brom und Chlor 546.
— Trennung von den Metallen 404.
Cyankalium, als Reag. 106.
Cyansilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 152.
Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 403.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 534.

D.

Dampfdichte, Berechnung 652.
Dämpfe, Bestimmung ihres specif. Gewichts 624.
Decantation 80.
Dextrin, Bestimmung 829.
Dolomite, Analyse 779.
Düngerarten, Analyse 886.

E.

Eisen, Bestimmung, als Uebungsaufg. 918.
— Bestimmung nach Fuchs in Eisenerzen 792.
— maassanalytische Bestimmung in Eisenerzen 788.
— Trennung von den Alkalien 459. 483.
— — von den alkalischen Erden 460. 483.
— Trennung von Chromoxyd 465.
— — von Kobalt 465.
— — von Mangan 465. 483.
— — von Mangan, als Uebungsaufgabe 919.
Eisen, Trennung von Nickel 465.
— — von Thonerde 465. 483.
Eisen, Trennung von Zink 465.
Eisenchlorid, als Reag. 107.
Eisenerze, Analyse 784.
Eisenoxyd, Bestimmung 236. 960.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 147.
— ameisensaures, Eigenschaften 149.
— arsensaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 168.
— basisch essigsaures 148.
— bernsteinsaures, Eigenschaften 148.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 171.
Eisenoxydhydrat, Eigenschaften 147.
Eisenoxydul, Bestimmung 227. 960.
— schwefelsaures, als Reag. 107.
— Trennung von Eisenoxyd 465.
Eisenoxydulammon, schwefelsaures, als Reag. 112.
Elementaranalyse organischer Körper 549.
— von Chlor (Brom, Jod) enthaltenden organischen Körpern 615. 621. 967.
— von schwefelhaltigen organischen Körpern 607. 621.
— von stickstofffreien, flüchtigen oder bei 100⁰ C. verändert werdenden festen organischen Körpern 579. 619.
— von stickstofffreien, flüchtigen, flüssigen organischen Körpern 579. 619.
— von stickstofffreien, nicht flüchtigen, leicht verbrennlichen, festen organischen Körpern 556—571. 619.
— von stickstofffreien, nicht flüchtigen, schwer verbrennlichen, festen organischen Körpern 571—578. 619.
— von stickstofffreien, nicht flüchtigen, flüssig. organischen Körpern 582. 619.
— von stickstoffhaltigen organischen Körpern 588. 619.
— von Substanzen, welche unorganische Körper enthalten 617. 619.
Erdmann'scher Schwimmer 42.
Essigsäure als Reag. 100.
Exsiccatoren 50.

F.

Fällung 78.
Feldspath, Analyse, als Uebungsaufg. 923.
Ferridcyankalium, Bestimmung 407.
Ferro- und Ferridcyan, Trennung von Chlor 547.
Ferrocyan-Verbindungen, Analyse 407.
Ferrocyankalium, Bestimmung 407.
Filterschablonen 82.
Filtration 81.
Filtrirgestell 83.
Filtriren 81. 83.
Fluor, Trennung von den Metallen 354.
— — von Borsäure 530.

Fluor, Trennung von Kieselsäure und von Phosphorsäure 529. 531. 532.
Fluorwasserstoffsäure, Eigenschaften und Zusammensetzung 175.
— als Reag. 100.
— Bestimmung 354.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 527—533.
Flusswasser, Analyse 661.
Formeln, Aufstellung empirischer 644
— — rationeller 647.
Fruchtzucker, Bestimmung 829.

G.

Galmei, Analyse 809.
Gase in Mineralwassern, Analyse 676. 699.
— Bestimmung ihrer Löslichkeit in Flüssigkeiten 926.
— Messen derselben 24.
Gaslampe 72.
Gasöfen 562. 563.
Gerbsäure, Bestimmung derselben 838.
Gewässer, natürliche, Analyse 563.
Gewichte 18.
Gewichtsbestimmung 12. 180.
Glühen der Niederschläge 89.
— von durch Abdampfen erhaltenen Salzmassen 77.
Gold, Eigenschaften 163.
— Trennung von den Basen der Gruppen I—V. 507.
Goldoxyd, Bestimmung 290.
Graphit, Bestimmung im Roheisen 822.
Guano, Analyse 888.
Gyps, Analyse, als Uebungsaufgabe 918.
— Bestimmung der Löslichkeit, als Uebungsaufgabe 925.

I.

Indirecte Analysen, Berechnung der Resultate 638.
Jod, als Reag. 113.
— Bestimmung des freien 395.
— — in organischen Substanzen 615.
— Trennung von Brom und Chlor 540. 542. 545.
— Trennung von Chlor, als Uebungsaufgabe 922.
— Trennung von den Metallen 394.
Jodkalium, als Reag. 113.
Jodsäure, Bestimmung 323.
Jodsilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 178.
Jodwasserstoffsäure, Bestimmung 390.
— Trennung von den Säuren der Gruppe I. 534.

K.

Kali, als Reag. 102. 115.
— Bestimmung 184. 959
— chromsaures, als Reag. 106. 120.
— salpetersaures, als Reag. 108.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 124.
— salpetrigsaures, als Reag. 106.
— saures schwefelsaures, als Reag. 109.
— schwefelsaures, als Reag. 105.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 123. 958.
— übermangansaures, als Reag. 112.
Kaliapparat 558. 583.
Kaliumplatinchlorid, Eigenschaften und Zusammensetzung 125.
Kalk, als Reag. 102.
— Bestimmung 199.
— kohlensaurer, Analyse, als Uebungsaufgabe 915.
— kohlensaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 182.
— maassanalytische Bestimmung in Kalksteinen 783.
— oxalsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 133.
— schwefelsaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 132. 959.
Kalksuperphosphat, Analyse 892.
— Trennung von den Alkalien 443.
— — von Baryt 448.
— — von Strontian 448.
Kalksteine, Analyse 779.
Kieselfluorbaryum, Eigenschaften und Zusammensetzung 130.
Kieselfluorwasserstoffsäure als Reag. 101.
— Bestimmung 330.
Kieselsäure, Bestimmung 370.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 177.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 531. 532.
— Trennung von den Basen 370.
Kieselsäurehydrat, Eigenschaften und Zusammensetzung 176.
Kieselzinkerz, Analyse 809.
Knochenmehl, Analyse 891.
Kobalt, metallisches, Eigenschaften 145.
— Trennung von den Alkalien 459.
— — von den alkalischen Erden 460.
— Trennung von Chromoxyd 465.
— — von Mangan 465.
— — von Nickel 465.
— — von Thonerde 465.
— — von Zink 465.
Kobaltoxydkali, salpetrigsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 146.
Kobaltoxydul, Bestimmung 224.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 146.

Kobaltoxyduloxyd, Eigenschaften und Zusammensetzung 145.
Kobaltoxydulhydrat, Eigenschaften 144.
Kochsalz, Analyse 763.
— Bestimmung der Löslichkeit, als Uebungsaufgabe 925.
Kohlensäure der atmosphärischen Luft, Bestimmung 901.
— Bestimmung 356.
— — in Mineralwassern 673. 691.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 533.
— Trennung von den Basen 362.
Kohlenstoff, Bestimmung im Roheisen 818.
— Bestimmung in stickstofffreien organischen Substanzen 556—583. 619.
— Bestimmung in stickstoffhaltigen organischen Substanzen 588. 619.
Königswasser, als Reag. 101.
Kupfer, als Reag. 103. 118.
— Eigenschaften 157.
— maassanalytische Bestimmung in Kupfererzen 797.
— Trennung von den Basen der Gruppe I—IV. 490.
— Trennung von Blei 497.
— — von Quecksilber 497.
— — von Silber 497.
— — von Wismuth 497.
Kupferkies, Analyse 795.
Kupfernickelstein, Analyse 799.
Kupferoxyd, als Reag. 115. 958.
— Bestimmung 273.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 157.
Kupferschwefelcyanür, Eigenschaften 159.
Kupfersulfid, Eigenschaften 158.
Kupfersulfür, Eigenschaften und Zusammensetzung 159.
Kupfervitriol, Analyse, als Uebungsaufgabe 916.

L.

Lackmustinctur 111.
Lithion, Bestimmung 193.
— Trennung von den anderen Alkalien 442.
Löslichkeitsbestimmungen, als Uebungsaufgaben 925.
Luft, Analyse 900.
Luftbad 56. 57. 613.

M.

Maassanalyse 94.
Magnesia, Bestimmung 203.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 135.
Magnesia, basisch phosphorsaure, Eigenschaften und Zusammensetzung 170.
— pyrophosphorsaure, Eigenschaften u. Zusammensetzung 134.
— schwefelsaure, als Reag. 107.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 134.
— Trennung von den Alkalien 443.
— — von Baryt 448.
— — von Kalk 448.
— — von Natron, als Uebungsaufgabe 920.
— — von Strontian 448.
Magneteisenstein, Analyse 788.
Mangan, Trennung von den Alkalien 459. 483.
— Trennung von den alkalischen Erden 460. 483.
— Trennung von Chromoxyd 465.
— — von Thonerde 465. 483.
— — von Zink 465.
Manganhyperoxyd, Eigenschaften 141.
Manganoxydul, Bestimmung 216.
— kohlensaures, Eigenschaften 140.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 142.
Manganoxydulhydrat, Eigenschaften 141.
Manganoxyduloxyd, Eigenschaften und Zusammensetzung 141.
Mergelarten, Analyse 779.
Messen der Gase 24.
— von Flüssigkeiten 32.
Messcylinder 35.
Messkolben 33.
Messröhren für Gase 26.
Messing, Analyse, als Uebungsaufgabe 922.
Milchzucker, Bestimmung 829.
Mineralwasser, Analyse 666.
— Bestimmung ihres specif. Gewichtes 685.
— Berechnung 706.
Mittlere Werthe 642.
Molybdänsäure, Bestimmung 313.
Molybdänsäure-Ammon, arsensaures 169.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 173.

N.

Nachträge 958.
Natrium-Palladiumchlorür, als Reag. 108.
Natrium-Platinchlorid, Eigenschaften und Zusammensetzung 127.
Natron, als Reag. 102.
— Bestimmung 187. 959.
— essigsaures, als Reag. 105.
— kohlensaures, als Reag. 105. 108.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 127.

Natron, phosphorsaures, Analyse, als Uebungsaufgabe 917.
— salpetersaures, als Reag. 108.
— — Eigenschaften und Zusammensetzung 126.
— schwefelsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 125. 958.
— schwefligsaures, als Reag. 105.
— unterschwefligsaures, als Reag. 106.
— Trennung von Kali 437.
— — von Kali, als Uebungsaufgabe 920.
Natronkali, kohlensaures, als Reag. 108
Natron-Kalk, als Reag. 118.
Nickel, Trennung von den Alkalien 459.
— — von den alkalischen Erden 460.
— Trennung von Chromoxyd 465.
— — von Mangan 465.
— — von Thonerde 465.
— — von Zink 465.
Nickeloxydul, Bestimmung 222.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 143.
Nickeloxydulhydrat, Eigenschaften 143.

O.

Oelbäder 58.
Operationen 11.
Organische Substanzen, Analyse derselben 551.
Oxalsäure, als Reag. 111.
— Bestimmung 352.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 527 — 533.
— Trennung von den Basen 353.

P.

Palladiumjodür, Eigenschaften und Zusammensetzung 178.
Palladiumoxydul, Bestimmung 288.
Paraffinbäder 58. 613.
Pflanzenaschen, Analyse 845. 852.
— Darstellung 847.
Phosphor, Bestimmung in organischen Substanzen 614.
— Nachweisung in organischen Körpern 553.
Phosphorsäure, Bestimmung 331. 965.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 529.
— Trennung von den Basen 340.
Pipette 35.
Platin, Eigenschaften 163.
— Trennung von den Basen der Gruppen I—V. 507.
Platin, Trennung von Gold 519.
Platinchlorid, als Reag. 108.
Platinoxyd, Bestimmung 291.
Pottasche, Bestimmung ihres Gehaltes 729—743.
Pulvern von Mineralien 46.

Q.

Quecksilber, Eigenschaften 155.
— Trennung von den Basen der Gruppen I—IV. 490.
— Trennung von Silber 497.
Quecksilberchlorid, als Reag. 108.
Quecksilberchlorür, Eigenschaften und Zusammensetzung 155.
Quecksilberoxyd, als Reag. 104.
— Bestimmung 267.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 156.
Quecksilberoxydul, Bestimmung 265.
— phosphorsaures, Eigenschaften 173.
— Trennung von Quecksilberoxyd 497.
Quecksilbersulfid, Eigenschaften und Zusammensetzung 156.
Quellsäure und Quellsatzsäure in Mineralwassern 697.
Quellwasser, Analyse 661.
Quetschhahn 39.
— bürette 38.

R.

Raseneisenstein, Analyse 787.
Reagentien 98.
Reductionen bei Gasanalysen, betreffend Thermometerstand, Barometerstand und Spannung des Wasserdampfes 632—635.
Reiben 46.
Roheisen, Analyse desselben 817.
Rohrzucker, Bestimmung 829.
Rotheisenstein, Analyse 784.

S.

Salpetersäure, als Reag. 99.
— Bestimmung und Trennung von den Basen 420. 966.
— Trennung von anderen Säuren 547.
Salpetrige Säure, Bestimmung 964.
Salzsäure, als Reag. 100.
— Bestimmung 378.
Sauerstoff, directe Bestimmung in organischen Körpern 585.
Sauerstoffgas, als Reag. 117.
— der atmosphärischen Luft, Bestimmung 907.

Säuren, Bestimmung des Gehaltes an freien 714—729.
Schiesspulver, Analyse 765.
Schiesspulverrückstände, Analyse 536.
Schlämmen 47.
Schmiedeeisen, Analyse desselben 817.
Schnellloth, Analyse, als Uebungsaufgabe 922.
Schwefel, Bestimmung in organischen Substanzen 607.
— Nachweisung in organischen Körpern 552.
— Trennung von den Metallen 413.
Schwefelammonium, als Reag 104.
Schwefelblei, Eigenschaften und Zusammensetzung 154.
Schwefelcadmium, Eigenschaften und Zusammensetzung 162.
Schwefeleisen, Eigenschaften und Zusammensetzung 147.
Schwefelgold, Eigenschaften 163.
Schwefelkies, Analyse 800.
Schwefelkobalt, Eigenschaften 145.
Schwefelkupfer, Eigenschaften und Zusammensetzung 158. 159.
Schwefellebern, Analyse 536.
Schwefelmangan, Eigenschaften und Zusammensetzung 142.
Schwefelnatrium, als Reag. 104.
Schwefelnickel, Eigenschaften 143.
Schwefelplatin, Eigenschaften 163.
Schwefelsäure, als Reag. 99.
— Bestimmung 324. 964. 965.
— Trennung von den anderen Säuren der Gruppe I. 527.
— Trennung von den Basen 329.
Schwefelsilber, Eigenschaften und Zusammensetzung 151.
Schwefelwasserstoff, als Reag. 101.
— Bestimmung 410.
— Bestimmung in Mineralwassern 674.
— Trennung von den Salzbildnern 547.
— — von den Säuren der Gruppe I. 534.
Schwefelwismuth, Eigenschaften und Zusammensetzung 161.
Schwefelzink, Eigenschaften und Zusammensetzung 139.
Schweflige Säure, als Reag. 114.
— Bestimmung 322
— Bestimmung ihrer Löslichkeit in Wasser, als Uebungsaufgabe 926.
Schwimmer, Erdmann'scher 42.
Selenige Säure, Bestimmung 320.
Silber, als Reag. 115.
— Bestimmung in Bleierzen 804.
— Eigenschaften 149.
— Trennung von den Basen der Gruppen I—IV 490.
Silberoxyd, Bestimmung 245.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 173.
Silberoxyd, salpetersaures, als Reag. 108.
Silicate, Analyse natürlicher 770.
Soda, Analyse der rohen 743.
— Bestimmung ihres Gehaltes 729—743.
Spatheisenstein, Analyse 788.
Specifisches Gewicht der Dämpfe, Bestimmung 624.
— Gewicht von Mineralwassern (überhaupt von Flüssigkeiten) 685.
Spritzflaschen 85.
Stärkemehl, Bestimmung 829.
Stahl, Analyse desselben 817.
Steinkohle, Analyse, als Uebungsaufg. 927.
Stickgas, Eigenschaften 128.
Stickstoff der atmosphärischen Luft, Bestimmung 907.
— Bestimmung in organischen Substanzen 590—607.
— Nachweisung in organischen Körpern 551.
Stossen 46.
Strontian, Bestimmung 197.
— kohlensaurer, Eigenschaften und Zusammensetzung 131.
— schwefelsaurer, Eigenschaften u. Zusammensetzung 130.
— Trennung von den Alkalien 443.
— — von Baryt 448.
Superphosphat, Analyse 892.

T.

Thone, Analyse 774.
Thonerde, Bestimmung 206.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 136.
— Trennung von den Alkalien 453. 483.
— — von den alkalischen Erden 454. 483.
Thonerdehydrat, Eigenschaften 136.
Tiegelzange 92.
Titansäure, Bestimmung 211.
Titrirmethoden 94.
Traubenzucker, Bestimmung 829.
Trockenscheibe 60.
Trockenschränkchen 52. 56.
Trocknen 49. 53.
— der Niederschläge 88.

U.

Ueberschuss bei Analysen 642.
Uebungsaufgaben 913.
Unorganische Körper, Bestimmung in organischen Substanzen 617. 844.
Unorganische Substanzen, Nachweisung in organischen Körpern 553.
Unterchlorige Säure, Bestimmung 748.

Unterschweflige Säure, Bestimmung 323.
Uran, Trennung von den Oxyden der Gruppen I—IV. 488. 966.
Uranoxyd, Bestimmung 244.
— essigsaures, als Reag. 107.
— phosphorsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 172.

V.

Verlust bei Analysen 642.
Volumbestimmung 24.

W.

Wage 12.
Wägen 20.
Walderde, Analyse 863.
Wasser (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss-), Analyse 661.
— (Mineralwasser), Analyse 666.
— als Reag. 98.
Wasserbäder 52. 72.
Wasserbestimmung 63.
Waschflaschen 85.
Wassergehalt der atmosphärischen Luft, Bestimmung 901.
Wasserstoff, Bestimmung in stickstofffreien organischen Substanzen 556—583. 619.
— Bestimmung in stickstoffhaltigen organischen Substanzen 588. 619.
Wasserstoffgas, als Reag. 110.
Weinsteinsäure, als Reag. 100.
Wismuth, Trennung von den Basen der Gruppen I—IV. 490.
— Trennung von Blei 497.
— — von Quecksilber 497.
— — von Silber 497.
Wismuthoxyd, Bestimmung 283.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 160.
— basisch salpetersaures, Eigenschaften 160.
— chromsaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 161.
— kohlensaures, Eigenschaften 160.

Z.

Zink, als Reag. 102.
— maassanalytische Bestimmung in Zinkerzen 811.
— Trennung von den Alkalien 459.
— — von den alkalischen Erden 460.
— Trennung von Chromoxyd 465.
Zink, Trennung von Thonerde 465.
Zinkblende, Analyse 810.
Zinkerze, Analyse 809.
Zinkoxyd, Bestimmung 212.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 139.
— kohlensaures, Eigenschaften und Zusammensetzung 138.
Zinn, Trennung von den Basen der Gruppen I—V. 507.
— Trennung von Gold 519.
— — von Platin 519.
Zinnchlorür, als Reag. 108.
Zinnober, Analyse, als Uebungsaufg. 918.
Zinnoxyd, Bestimmung 299.
— Eigenschaften und Zusammensetzung 166.
— phosphorsaures, Eigenschaften 173.
— Trennung von Zinnoxydul 519.
Zinnoxydul, Bestimmung 299.
Zinnsulfür und Sulfid, Eigenschaften 166. 167.
Zucker, Bestimmung 829.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Fresenius, Remigius,

Anleitung zur Quantitativen Chemischen Analyse oder d. Lehre von d. Gewichtsbestimmung u. Scheidung d. in d. Pharmacie, d. Künsten, Gewerben u. d. Landwirtschaft häufiger vorkommend. Körper in einfachen u. zus.-gesetzten Verbindungen

Braunschweig 1866

Chem. 102 icd
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072596-4